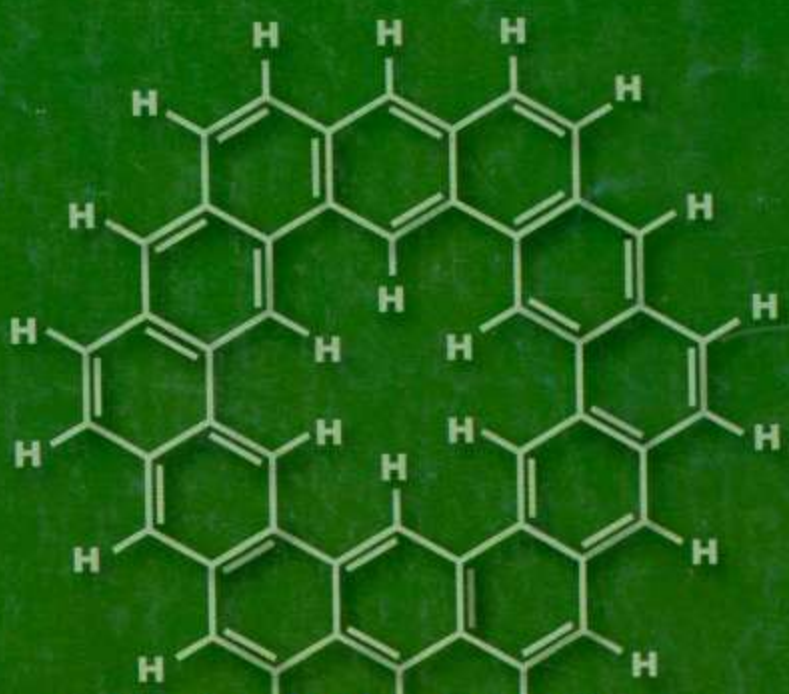
TRẦN QUỐC SƠN

Tài liệu chuyên HOÁ HỌC 11-12

Tập một

HOÁ HỌC HỮU CƠ



2019 | PDF | 422 Pages
buihuuhanh@gmail.com

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

TRẦN QUỐC SƠN

TÀI LIỆU CHUYÊN
HOÁ HỌC 11 - 12

Tập một
HOÁ HỌC HỮU CƠ

(Tái bản lần thứ chín)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

LỜI MỞ ĐẦU

Tài liệu chuyên Hoá học 11-12 (phần Hoá học hữu cơ) được biên soạn theo chương trình do Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành và xuất bản lần đầu vào năm 1998.

Sau 10 năm sử dụng với nhiều lần tái bản, sách đã được chỉnh lí và bổ sung theo phương hướng của chương trình mới và được xuất bản lần thứ hai vào năm 2008 sau đó tái bản các năm 2009, 2010, 2011,... Nhằm mục đích nâng cao trình độ của học sinh, đáp ứng yêu cầu ngày càng cao của các kì thi hoá học quốc gia hiện nay và tiệm cận với chương trình thi olimpic hoá học quốc tế, trong lần xuất bản thứ hai đã bổ sung những kiến thức mới, đa số thuộc phần mềm của chương trình để các độc giả sử dụng theo yêu cầu của từng loại đối tượng.

Trong lần tái bản năm 2012, theo tinh thần của Tài liệu tập huấn giáo viên trường THPT chuyên "Hướng dẫn thực hiện chương trình dạy học chuyên sâu môn Hoá học" (Bộ GD&ĐT, 8/2010), việc chỉnh lí sách được hoàn thiện thêm một bước cả phần lí thuyết lẫn phần bài tập, có thay thế một số bài tập cũ bằng những bài tập mới, (khoảng hơn 60 bài) nhằm giúp cho học sinh thi Học sinh giỏi có thêm tài liệu tham khảo.

Tài liệu này dùng cho học sinh các lớp năng khiếu về Hoá học, các học sinh chuẩn bị thi olimpic quốc gia và quốc tế. Mặt khác, đây có thể là tài liệu tham khảo cho học sinh ban nâng cao, sinh viên đại học thuộc nhóm ngành ba và giáo viên hoá học ở các trường Trung học phổ thông.

Tác giả

MỤC LỤC

Chương I ĐẠI CƯƠNG HOÁ HỌC HỮU CƠ

§I-1 Hợp chất hữu cơ. Hoá học hữu cơ 13

Khái niệm về chất hữu cơ và hoá học hữu cơ (13). Đặc điểm chung của các hợp chất hữu cơ (14). Phân loại hợp chất hữu cơ (14). Danh pháp hợp chất hữu cơ (16).

Bài tập 18

§I-2 Chất tinh khiết. Phương pháp tách biệt và tinh chế chất hữu cơ ... 18

Các phương pháp thông thường (18). Phương pháp sắc kí (20).

§I-3 Thành phần nguyên tố và công thức phân tử 20

Phân tích định tính nguyên tố (21). Phân tích định lượng nguyên tố (22). Xác định phân tử khối (23). Thiết lập công thức phân tử (24).

Bài tập 26

§I-4 Cấu tạo hoá học - Cấu trúc không gian 27

Thuyết cấu tạo hoá học (27). Công thức cấu tạo (28). Đồng đẳng và đồng phân cấu tạo (29). Cấu trúc không gian (30). Đồng phân lập thể (31).

Bài tập 32

§I-5 Cấu trúc electron của phân tử. Hiệu ứng cấu trúc 33

Liên kết cộng hoá trị (33). Sự phân cực của liên kết σ. Hiệu ứng cảm ứng (35). Sự phân cực của liên kết π. Hiệu ứng liên hợp (37).

Bài tập 39

Bài đọc thêm số Ia : *Cấu trúc Liuyt và sự cộng hưởng cấu trúc* 39

§I-6 Phản ứng của hợp chất hữu cơ 42

Phân loại phản ứng hữu cơ (42). Các kiểu phân cắt liên kết cộng hoá trị và các tiểu phân trung gian kém bền của phản ứng (43). Chất electrophin và chất nucleophin (44). Tốc độ phản ứng và năng lượng hoạt hoá (44). Khái niệm về cơ chế phản ứng (45).

Bài tập 47

Bài đọc thêm số Ib :

Khái niệm về một số phương pháp phổ khảo sát hợp chất hữu cơ 47

Chương II HIĐROCACBON NO

§II-1 Đồng phân, danh pháp và cấu dạng của ankan 53

Đồng phân cấu tạo (53). Danh pháp (53). Cấu dạng (55).

Bài tập 58

§II-2 Tính chất của ankan 59

Tính chất vật lí (59). Tính chất hoá học (60).

Bài tập 65

Bài đọc thêm số IIa : *Thiêu nhiệt* 66

§II-3 Ứng dụng và điều chế ankan 67

Ứng dụng (67). Điều chế (67).

Bài tập 68

§II-4 Xicloankan 68

Danh pháp và đồng phân (69). Cấu trúc không gian của xicloankan đơn vòng (71). Tính chất vật lí của xicloankan đơn vòng (73). Tính chất hoá học của xicloankan đơn vòng (73).

Bài tập 74

Bài đọc thêm số IIb : *Cấu dạng của vòng xiclohexan* 75

Chương III HIĐROCACBON KHÔNG NO

§III-1 Đồng phân, danh pháp và cấu trúc của anken 82

Đồng phân (82). Danh pháp (84). Cấu trúc phân tử (85).

Bài tập 85

§III-2 Tính chất của anken 86

Tính chất vật lí (86). Tính chất hoá học (87).

Bài tập 93

Bài đọc thêm số IIIa : *Cacben* 94

§III-3 Ứng dụng và điều chế anken 95

Ứng dụng (95). Điều chế (96).

Bài tập 97

§III-4 Ankađien 97

Phân loại, danh pháp và cấu trúc (97). Tính chất hoá học của đien liên hợp (98). Điều chế một số đien liên hợp (101). Khái niệm về tecpen hiđrocacbon (101).

Bài tập 102

Bài đọc thêm số IIIb : *Cấu trúc và độ bền của anlen* 103

§III-5 Ankin 104

Danh pháp, đồng phân và cấu trúc (104). Tính chất hoá học (105).

Bài đọc thêm số IIIc :
Nhiệt hiđro hoá. Độ bền tương đối của anken và ankin 108

Ứng dụng và điều chế axetilen (110).

Bài tập 112

Bài đọc thêm số IIId : *Đồng phân hình học* 113

Chương IV **HIĐROCACBON THƠM**
NGUỒN HIĐROCACBON TỪ THIÊN NHIÊN

§IV-1 Đồng phân, danh pháp và cấu trúc của aren 119

Đồng phân và danh pháp (119). Cấu trúc phân tử benzen (121).

Bài tập 123

Bài đọc thêm số IVa :
Khái niệm tính thơm và đặc điểm cấu trúc của hệ thơm 123

§IV-2 Tính chất của benzen và các chất đồng đẳng 124

Tính chất vật lí (124). Tính chất hoá học (125).

Bài tập 132

§IV-3 Tính chất của một số hiđrocacbon thơm khác 133

Stiren (133). Naphtalen (134). Antraxen (135).

Bài tập 136

§IV-4 Ứng dụng và điều chế một số hiđrocacbon thơm 136

Ứng dụng (136). Điều chế (137).

Bài tập 138

Bài đọc thêm số IVb : *Hiđrocacbon thơm chứa nhiều vòng riêng rẽ* 139

§IV-5 Nguồn hiđrocacbon từ thiên nhiên 140

Than mỏ (140). Dầu mỏ (142). Khí mỏ dầu và khí thiên nhiên (145).

Bài tập 147

Chương V **DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON**

§V-1 Định nghĩa, danh pháp, đồng phân và cấu trúc của dẫn xuất halogen 148

Định nghĩa và phân loại (148). Danh pháp (148). Đồng phân (149). Cấu trúc (151).

Bài tập 151

§V-2 Tính chất của dẫn xuất halogen 152

Tính chất vật lí (152). Tính chất hoá học (153). Đặc tính của các dẫn xuất fluo (158).

Bài tập 158

Bài đọc thêm số Va : *Các clorofluorocacbon (CFC) và sự suy giảm tầng ozon. Từ DDT đến đioxin* 159

§V-3 Ứng dụng và điều chế dẫn xuất halogen 161

Ứng dụng (161). Điều chế (162).

Bài tập 163

Bài đọc thêm số Vb : *Hợp chất cơ nguyên tố* 163

Chương VI **ANCOL - PHENOL**

§VI-1 Định nghĩa, đồng phân, danh pháp và cấu trúc của ancol 169

Định nghĩa và phân loại (169). Danh pháp (170). Đồng phân (171). Cấu trúc (172).

Bài tập 173

§VI-2 Tính chất của ancol 173

Tính chất vật lí (173). Tính chất hoá học của monoancol (175). Tính chất hoá học của poliancol (179).

Bài tập 186

Bài đọc thêm số VIa : *Phương pháp cân bằng phản ứng oxi hoá-khử trong hoá hữu cơ* 187

§VI-3 Ứng dụng và điều chế ancol 184

Ứng dụng (184). Điều chế (186).

Bài tập 188

Bài đọc thêm số VIb : *Một số phản ứng chuyển vị của ancol và dẫn xuất halogen* 189

§VI-4 Phenol 192

Định nghĩa, danh pháp và cấu trúc (192). Tính chất vật lí (193). Tính chất hoá học (194). Ứng dụng và điều chế (197).

Bài tập 198

Bài đọc thêm số VIc : *Ete và epoxit* 199

Chương VII **ANĐEHIT - XETON**

§VII-1 Định nghĩa, danh pháp và cấu trúc của anđehit 203

Định nghĩa và phân loại (203). Danh pháp (204). Cấu trúc (205).

Bài tập 205

§VII-2 Tính chất của anđehit 206

Tính chất vật lí (206). Tính chất hoá học (207).

Bài tập 214

§VII-3 Ứng dụng và điều chế anđehit 215

Ứng dụng (215). Điều chế (216).

Bài tập 217

§VII-4 Xeton 218

Định nghĩa, danh pháp và cấu trúc (218). Tính chất (218). Ứng dụng và điều chế axeton (222).

Bài tập 223

Bài đọc thêm số VIIa :

Lập quy trình giải bài tập tổng hợp hữu cơ nhiều giai đoạn 223

§VII-5 Hợp chất đicacbonyl - Quinon 226

Hợp chất 1,2-đicacbonyl (226). Hợp chất 1,3-đicacbonyl (227). Quinon (228).

Bài tập 229

Bài đọc thêm số VIIb : *Tecpen* 230

Chương VIII **AXIT CACBOXYLIC**

§VIII-1 Định nghĩa, danh pháp và cấu trúc của axit cacboxylic 235

Định nghĩa và phân loại (235). Danh pháp (236). Cấu trúc (237).

Bài tập 239

§VIII-2 Tính chất của axit cacboxylic 240

Tính chất vật lí (240). Tính chất hoá học (241).

Bài tập 247

§VIII-3 Ứng dụng và điều chế axit cacboxylic 248

Ứng dụng (248). Điều chế (249).

Bài tập 251

Bài đọc thêm số VIIIa : *Tính chất của hiđroxi axit* 252

Bài đọc thêm số VIIIb : *Đồng phân quang học* 255

Chương IX **DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC. LIPIT**

§IX-1 Dẫn xuất của axit cacboxylic - Este 261

Este (261). Tính chất của clorua axit và anhiđrit axit (266). Tính chất của amit (267). Mối liên quan giữa hiđrocacbon và các chức hữu cơ (268).

Bài tập 268
Bài đọc thêm số IXa : *Một số phản ứng chuyển vị ở dẫn xuất của axit cacboxylic và dẫn xuất của xeton* 270
§IX-2 Lipit 272
Triglixerit (272). Sáp, photphatit và steroit (276). Sơ lược về sự chuyển hoá lipit trong cơ thể (278).
Bài tập 280
§IX-3 Khái niệm về xà phòng và chất giặt rửa tổng hợp 281
Xà phòng (281). Chất giặt rửa tổng hợp (281). Tác dụng giặt rửa của xà phòng và chất giặt rửa tổng hợp (282).
Bài tập 283
Bài đọc thêm số IXb : *Tiến trình lập thể của một số phản ứng hữu cơ* 284

Chương X **CACBOHIĐRAT**

§X-1 Monosaccarit 292
Phân loại và danh pháp (292). Cấu trúc (293).
Bài đọc thêm số Xa :
Phương pháp viết công thức Havooc của monosaccarit 297
Tính chất hoá học (299). Giới thiệu một số monosaccarit (304).
Bài tập 305
Bài đọc thêm số Xb : *Đồng phân không gian của monosaccarit* 307
§X-2 Đisaccarit 312
Cấu trúc (312). Tính chất hoá học (314). Giới thiệu một số đisaccarit (316).
Bài tập 317
Bài đọc thêm số Xc : *Các chất ngọt và vị ngọt* 318
§X-3 Polisaccarit 320
Tinh bột (320). Xenlulozơ (325). Sơ lược về một số polisaccarit khác (328).
Bài tập 329
§X-4 Sơ lược về sự chuyển hoá cacbohiđrat trong cơ thể 331
Sự phân giải polisaccarit và đisaccarit (331). Sự oxi hoá monosaccarit (332). Sinh tổng hợp cacbohiđrat (334).

Chương XI **AMIN - MUỐI ARENĐIAZONI - DỊ VÒNG CHỨA NITƠ**

§XI-1 Định nghĩa, danh pháp và cấu trúc của amin 336
Định nghĩa và phân loại (336). Danh pháp (337). Cấu trúc (338).
Bài tập 338

§XI-2 Tính chất của amin 339

Tính chất vật lí (339). Tính chất hoá học (340).

Bài tập 343

Bài đọc thêm số XIa :

Một số phản ứng chuyển vị từ nhóm thế vào vòng thơm 344

§XI-3 Ứng dụng và điều chế amin 345

Ứng dụng (345). Điều chế (346). Điều chế và ứng dụng của enamin (347).

Bài tập 348

§XI-4 Phản ứng của muối arenđiazoni 348

Các phản ứng kèm theo sự loại bỏ nitơ (348). Các phản ứng không loại bỏ nitơ (349).

Bài tập 350

Bài đọc thêm số XIb : *Quan hệ giữa cấu trúc và màu sắc* 351

§XI-5 Dị vòng chứa nitơ 352

Định nghĩa và phân loại dị vòng (352). Dị vòng thơm năm cạnh (353). Dị vòng thơm sáu cạnh (355).

Bài tập 357

Bài đọc thêm số XIc : *Ankaloit* 358

Chương XII **AMINO AXIT - PROTEIN - AXIT NUCLEIC**

§XII-1 Amino axit 360

Định nghĩa, danh pháp và đồng phân (360). Tính chất (363). Ứng dụng và điều chế (368).

Bài tập 370

§XII-2 Peptit 371

Định nghĩa, đồng phân, danh pháp và cấu trúc (371). Tính chất (373). Xác định cấu trúc (374).

Bài tập 376

Bài đọc thêm số XIIa : *Tổng hợp peptit* 377

§XII-3 Protein 379

Phân loại (379). Cấu trúc (380). Tính chất (382).

Bài tập 384

Bài đọc thêm số XIIb : *Vitamin - Enzim - Hormon* 385

§XII-4 Axit nucleic 391

Thành phần cấu tạo (391). Cấu trúc của các sản phẩm thuỷ phân không hoàn toàn (392). Cấu trúc của axit nucleic (394).

Bài tập 397

§XII-5 Sơ lược về sự chuyển hoá protein trong cơ thể 397

Thuỷ phân và hấp thụ (397). Sự chuyển hoá amino axit (298). Sinh tổng hợp protein (397)

Chương XIII **POLIME VÀ VẬT LIỆU POLIME**

§XIII-1 Khái niệm chung về polime 400

Định nghĩa và phân loại (400). Cấu trúc (401). Tính chất chung của polime (403).

Bài tập 405

Bài đọc thêm số XIIIa :

Ứng dụng của một số polime có khả năng phân rã sinh học 406

§XIII-2 Điều chế polime 407

Các phương pháp tổng hợp polime (407). Điều chế một số polime thông dụng (412).

Bài tập 417

§XIII-3 Ứng dụng - Vật liệu polime 418

Chất dẻo (418). Tơ (419). Cao su (421). Keo dán tổng hợp (425).

Bài tập 426

Bài đọc thêm số XIIIb : *Vật liệu compozit* 427

Chương I

ĐẠI CƯƠNG HOÁ HỌC HỮU CƠ

§I – 1 HỢP CHẤT HỮU CƠ. HOÁ HỌC HỮU CƠ

I. KHÁI NIỆM VỀ CHẤT HỮU CƠ VÀ HOÁ HỌC HỮU CƠ

Cacbon là một nguyên tố hoá học rất đặc biệt : các nguyên tử cacbon có thể kết hợp với nhau và với những nguyên tử của các nguyên tố khác tạo nên hơn hai mươi triệu hợp chất khác nhau. Trong khi đó, các nguyên tố hoá học còn lại trong hệ thống tuần hoàn chỉ có thể tạo nên chừng hơn một triệu hợp chất không chứa cacbon.

Các hợp chất của cacbon (trừ CO, CO_2, các muối cacbonat, cacbua kim loại...) được gọi là **hợp chất hữu cơ.**

Ngành hoá học chuyên nghiên cứu các hợp chất hữu cơ, tức là các hợp chất của cacbon, được gọi là **hoá học hữu cơ.**

Loài người biết điều chế và sử dụng các sản phẩm hữu cơ ở dạng không tinh khiết hay hỗn hợp (như đường mía, giấm, phẩm nhuộm, tinh dầu, v.v...) đã từ rất lâu. Mãi tới giữa thế kỉ 18 người ta mới tách được từ thực vật và động vật một số chất hữu cơ tương đối tinh khiết như ure, các axit xitric, tactric, v.v... Đầu thế kỉ 19, từ hoá học nói chung hoá học hữu cơ tách ra thành một ngành khoa học riêng biệt. Người ta gọi là *hoá học hữu cơ* (Beczeliuyt, 1806) vì hồi đó chỉ biết có các chất hữu cơ thiên nhiên sinh ra trong cơ thể động vật và thực vật. Một phần vì lí do đó, thời bấy giờ đã xuất hiện một quan niệm duy tâm gọi là "thuyết lực sống", theo đó các chất hữu cơ chỉ có thể sinh ra trong cơ thể sống, nhờ có một sinh lực huyền bí nào đó. Quan niệm này chỉ tồn tại vài chục năm, và bị bác bỏ bởi các công trình tổng hợp hàng loạt hợp chất hữu cơ xuất phát từ chất hữu cơ khác hoặc từ chất vô cơ, như tổng hợp axit oxalic (1824); ure (1828), chất béo (1854), v.v...

Cùng với những thành tựu về tổng hợp hữu cơ, từ giữa thế kỉ 19 đã hình thành thuyết cấu tạo hoá học và quan niệm đầu tiên về hoá lập thể.

Bước sang thế kỉ 20, trong hoá hữu cơ đã hình thành thuyết electron về cấu trúc phân tử và khởi đầu thời kì phát triển mạnh mẽ công nghiệp hữu cơ (nhiên liệu, polime, dược phẩm, phẩm nhuộm, v.v...). Sau đại chiến thế giới lần II, cùng với sự phát triển vũ bão của hoá lập

thể, thuyết electron về cấu trúc và cơ chế phản ứng là sự thâm nhập của toán học, cơ học, vật lí học... vào hoá hữu cơ và sự thâm nhập của hoá hữu cơ vào các ngành sinh học, y dược... và đặc biệt là sự phát triển các phương pháp vật lí nghiên cứu chất hữu cơ cùng các phép phân tích và tổng hợp hữu cơ hiện đại.

Hiện nay hoá học hữu cơ đang ở thời kì phát triển mạnh mẽ nhất và có vai trò rất quan trọng trong mọi ngành kinh tế quốc dân. Chất hữu cơ có mặt khắp nơi, trong thực phẩm, dược phẩm, phẩm nhuộm, chất dẻo, tơ sợi, cao su, mĩ phẩm, bột giặt, thuốc phòng trừ dịch hại, thuốc kích thích tăng trưởng, chất nổ, nhiên liệu, v.v... đâu đâu cũng có bóng dáng hợp chất hữu cơ.

Hoá học hữu cơ không còn là môn học mô tả thuần túy như trước đây, mà từ lâu đã trở thành một môn học có suy luận, vừa lí thuyết, vừa thực nghiệm.

II. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Mặc dù không có ranh giới hoàn toàn rõ rệt giữa chất hữu cơ với chất vô cơ, các hợp chất hữu cơ có một số đặc điểm chung sau đây :

1. Trong thành phần hợp chất hữu cơ có thể gặp hầu hết các nguyên tố hoá học, song số lượng các nguyên tố thường xuyên tạo nên chất hữu cơ thì không nhiều : nhất thiết phải có C, thường có H, hay gặp O, N, sau đó đến halogen, S, P, v.v...

2. Liên kết hoá học chủ yếu trong hợp chất hữu cơ là liên kết cộng hoá trị.

3. Các hợp chất hữu cơ tương đối dễ bay hơi, kém bền đối với nhiệt và dễ cháy.

4. Phần lớn các hợp chất hữu cơ không tan hoặc rất ít tan trong nước, nhưng tan trong dung môi hữu cơ.

5. Các phản ứng hoá học của hợp chất hữu cơ thường diễn ra chậm và theo nhiều hướng khác nhau tạo thành hỗn hợp các sản phẩm.

III. PHÂN LOẠI HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Phân loại thành hiđrocacbon và dẫn xuất của hiđrocacbon

Các hợp chất hữu cơ có thể được phân thành hai loại chính : *hiđrocacbon* (chỉ cấu tạo bởi hai nguyên tố C và H) và *dẫn xuất của hiđrocacbon* (ngoài C và H, trong phân tử còn có N, O, S, v.v...). Các dẫn xuất của hiđrocacbon là những *hợp chất có nhóm chức. Nhóm chức là nhóm nguyên tử (hoặc nguyên tử) quyết định đặc tính hoá học của phân tử hữu cơ.*

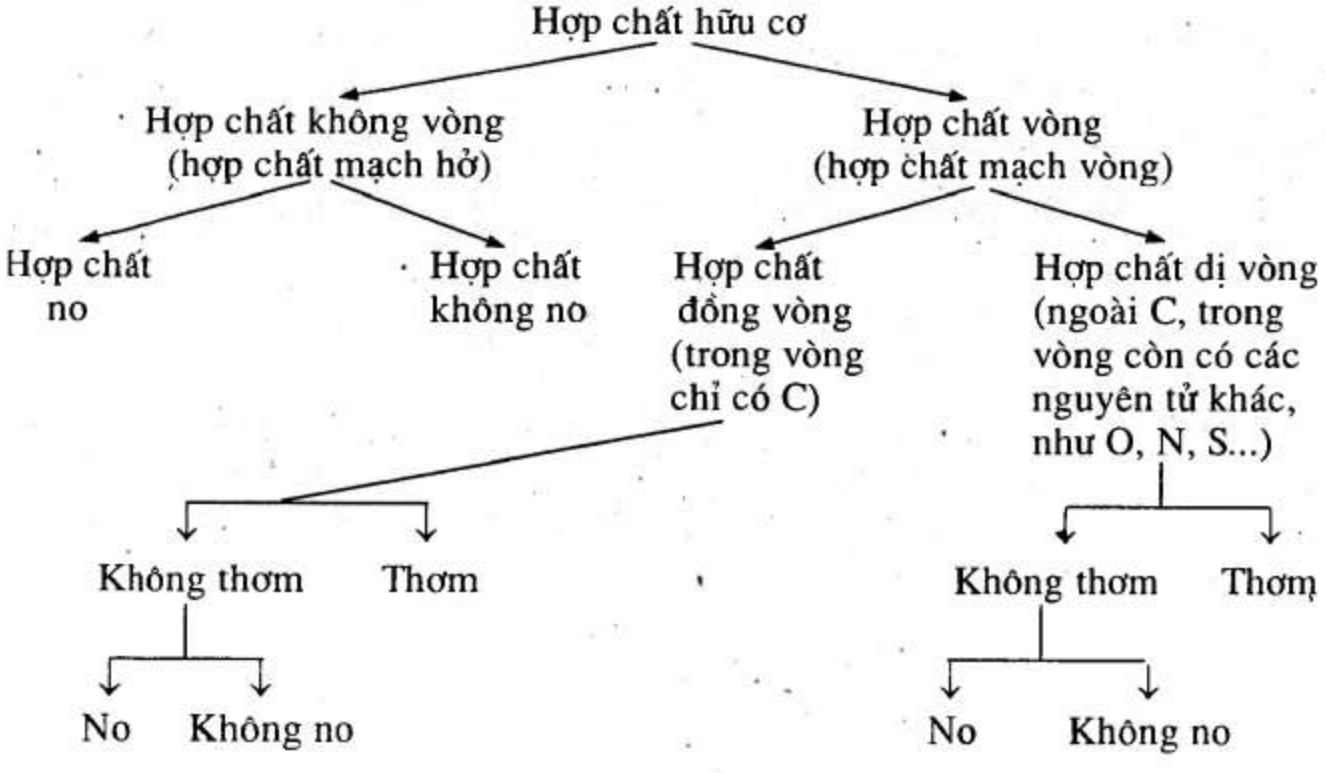
Nhóm chức	Loại hợp chất	Thí dụ
– OH	Ancol	$CH_3–CH_2–OH$
–CH=O	Anđehit	$CH_3–CH=O$
–COOH	Axit cacboxylic	$CH_3–COOH$
$–NH_2$	Amin	$C_6H_5–NH_2$
.....	.....	.....

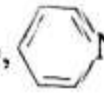
Chú ý rằng nối đôi $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ (anken) và nối ba $-C\equiv C-$ (ankin) cũng là những nhóm chức.

Khi phân tử chỉ có một nhóm chức duy nhất ta có *hợp chất đơn chức* ; các thí dụ nêu ở trên đều là hợp chất đơn chức. Nếu có hai hay nhiều nhóm chức đồng nhất trong phân tử, ta có *hợp chất đa chức đồng nhất*, nói gọn là *hợp chất đa chức*. Thí dụ : $CH_2OH–CH(OH)–CH_2OH$ là ancol đa chức, $HOOC–CH_2–COOH$ là axit đa chức. Trong trường hợp có hai hay nhiều nhóm chức khác nhau trong phân tử, ta có *hợp chất đa chức không đồng nhất* thường gọi là *hợp chất tạp chức*. Thí dụ : $NH_2–CH_2–CH_2–OH$, $NH_2–CH_2–COOH$, $CH_2OH–CH(OH)–CH=O$.

2. Phân loại theo mạch cacbon

Hiđrocacbon và các dẫn xuất của hiđrocacbon đều có thể được phân loại theo mạch cacbon như sau :



Thí dụ : $CH_3–CH_2–CH=CH_2$ là hợp chất không no mạch hở, là hợp chất vòng no ; NH là hợp chất dị vòng no,  N là hợp chất dị vòng thơm.

IV. DANH PHÁP HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Phân loại chung về danh pháp hợp chất hữu cơ

a) Danh pháp hệ thống

Đây là loại lớn nhất và quan trọng nhất. Mỗi bộ phận cấu thành của danh pháp này đều có ý nghĩa hệ thống. Thí dụ tên gọi hexan (C_6H_{14}) gồm hai bộ phận là *hexa-* (một tiền tố xuất phát từ tiếng Hi Lạp có nghĩa là *sáu*) và *-an* (một hậu tố nói lên hiđrocacbon no). Do đó ta có hex(a) + an → hexan. Thay đổi bất kì một bộ phận nào cũng dẫn tới tên của chất khác. Chẳng hạn *hepta-* (có nghĩa là bảy) và *-en* (nói lên hiđrocacbon không no có nối đôi) :

$$\text{Hept(a)} + \text{-en} \rightarrow \text{Hepten}\ (C_7H_{14})$$

b) Danh pháp thông thường

Loại danh pháp này được hình thành dựa theo nguồn gốc tìm ra chất hữu cơ hoặc theo tính chất bề ngoài (màu sắc, mùi vị,...) hoặc một yếu tố khác không có tính hệ thống. Thí dụ : ure $O=C(NH_2)_2$ có nguồn gốc từ *urine* (tiếng Pháp là nước tiểu) vì ure lần đầu tiên được tách ra từ nước tiểu. Trong tên gọi *ure* không có yếu tố hệ thống nào cả.

c) Danh pháp nửa hệ thống

Đây là loại danh pháp có tính cách trung gian giữa hai loại trên, vì chỉ có một vài yếu tố hệ thống. Thí dụ : stiren ($C_6H_5CH=CH_2$) có nguồn gốc là *styrax* (tên một loại nhựa cây cho stiren) và chỉ có hậu tố *-en* (nói lên sự có mặt của C=C) là yếu tố hệ thống.

2. Danh pháp IUPAC

Danh pháp IUPAC do *Hiệp hội quốc tế hóa học cơ bản và ứng dụng* (viết tắt theo tiếng Anh là IUPAC) xây dựng, gồm có nhiều loại, mà đa số là các tên hệ thống, chỉ có một số ít là tên nửa hệ thống và tên thông thường được IUPAC lưu dùng. Sau đây là một số loại danh pháp IUAC quan trọng.

a) Danh pháp thay thế

Khi gọi tên hợp chất hữu cơ theo *danh pháp thay thế*, người ta chọn *hiđrua nền* (mạch chính, vòng chính, v.v...) rồi ghép tên của hiđrua nền liền với tên

của nhóm thế (nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đã thay thế nguyên tử H của hiđrua nền). Vị trí tên của nhóm thế, đối với hiđrua nền, có thể ở trước ($-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$,...) hoặc ở sau ($-OH$, $-NH_2$,...) theo những quy tắc nhất định. Thí dụ :

CH_3-OH	$CH_3-CH_2-CH_2-Br$
Hiđrua nền : metan	Hiđrua nền : propan
Nhóm thế : -OH có tên -ol	Nhóm thế : -Br có tên bromo-
Tên thay thế : metan+ol → metanol.	Tên thay thế : 1-bromo + propan → 1-bromopropan.

Để nói lên độ bội (số đếm) của nhóm thế hay nhóm chức... giống nhau cùng có mặt trong phân tử người ta dùng các *tiền tố về độ bội*.

Độ bội :	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tiền tố :	đi-	tri-	tetra-	penta-	hexa-	hepta-	octa-	nona-	đeca-

Thí dụ :

$CH_3-\underset{Cl}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{\vert}{CH_2}}$	$F_2C=CF_2$	$\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$
1,2-Đicloropropan	Tetrafluoroetilen	Propan-1,2,3-triol (Glixerol)

b) Danh pháp loại chức (hay danh pháp gốc-chức)

Danh pháp loại chức được hình thành bằng cách tổ hợp (viết rời) tên của phần gốc (hay là nhóm) với tên của phần chức. Thí dụ :

Công thức cấu tạo	Tên phần gốc	Tên phần chức
CH_3-Br	Metyl	bromua
$CH_3-CH_2-O-CH_3$	Etyl metyl	ete
$CH_3-CH_2-OCO-CH_3$	Etyl	axetat

c) Một số loại danh pháp khác

• *Danh pháp trao đổi*

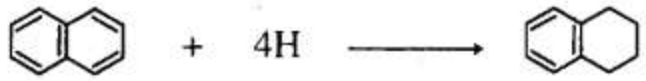
Nếu như *tên thay thế* được hình thành nhờ thao tác thay thế nguyên tử hiđro của hiđrua nền bằng nguyên tử khác, thì *tên trao đổi* được hình thành nhờ thao tác trao đổi nguyên tử khác hiđro của hiđrua nền bằng nguyên tử khác. Khi ấy ta gọi tên hợp chất như khi chưa có sự trao đổi, nhưng cần thêm tiền tố nói lên nguyên tử mới được đưa vào, như : *oxa-* (từ oxi), *thia-* (lưu huỳnh), *aza-* (nitơ)... Thí dụ :

$$\overset{1}{CH_3}+\overset{2\div8}{CH_2}+\overset{9}{CH_3} \xrightarrow[\text{bằng O}]{\text{trao đổi } CH_2} \overset{1}{CH_3}-\overset{2}{O}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{O}-\overset{6}{CH_2}-\overset{7}{CH_2}-\overset{8}{O}-\overset{9}{CH_3}$$

Nonan — 2,5,8-Trioxanonan

• *Danh pháp cộng*

Nếu như *tên loại chức* được hình thành bằng cách cộng tên của gốc (nhóm) với tên của chức, thì *tên cộng* được hình thành bằng cách cộng tên các hợp phần. Thí dụ :



Naphtalen Hiđro 1,2,3,4-Tetrahiđronaphtalen

• *Danh pháp trừ*

Thường thường *tên trừ* được hình thành bằng cách dùng *tiền tố trừ* như *đehiđro-* (tách bớt hiđro), *đeoxi-* (loại bỏ oxi),... Thí dụ :

$$HOCH_2–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH=O \xrightarrow[\text{ở vị trí 2}]{\text{bớt đi oxi}}$$

$$HO\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H=O$$

BÀI TẬP

I-1 **a)** Thế nào là chất hữu cơ, hiđrocacbon, dẫn xuất của hiđrocacbon ? Nêu thí dụ minh hoạ.

b) Cho các công thức hoá học sau đây : CH_3Cl ; CH_2Cl_2, $COCl_2$, C_2F_6, B_2H_6, CH_3COOH, $CH_3CH_2CH_3$, CH_3CH_2OH ; $HOCH_2CH_2NH_2$. Hãy chỉ rõ đâu là hợp chất hữu cơ, hiđrocacbon, nhóm chức.

I-2 **a)** Vì sao người ta gọi những hợp chất của cacbon là "hợp chất hữu cơ" ? Những đặc điểm chung của các hợp chất hữu cơ là gì ?

b) So sánh CH_3CH_2Cl và NaCl về cấu trúc, tính chất vật lí và tính chất hoá học quan trọng.

I-3 **a)** Phân biệt các khái niệm : danh pháp hệ thống và danh pháp nửa hệ thống ; danh pháp thay thế và danh pháp loại chức ; danh pháp trao đổi và danh pháp thay thế.

b) Gọi tên CH_3CH_2Cl và CH_3CH_2OH, từng chất theo hai cách khác nhau.

§I-2 CHẤT TINH KHIẾT PHƯƠNG PHÁP TÁCH BIỆT VÀ TINH CHẾ CHẤT HỮU CƠ

Hầu hết các hoá chất có trong thiên nhiên hay mới điều chế trong phòng thí nghiệm đều ở trạng thái hỗn hợp với thành phần khác nhau. Để khảo sát cấu trúc và tính chất của một chất hữu cơ bằng thực nghiệm cần phải tách chất đó ra khỏi hỗn hợp, nhằm tinh chế nó thành một *chất tinh khiết* (hay là *chất nguyên chất*).

I. CÁC PHƯƠNG PHÁP THÔNG THƯỜNG

1. Phương pháp chiết

Người ta dùng một dung môi thích hợp (ete, benzen, nước...) có khả năng hoà tan tốt chất hữu cơ cần tách để chuyển chất đó từ một hỗn hợp lỏng hoặc

rắn với các chất khác sang một dung dịch mới. Sau khi đuổi dung môi đi sẽ thu được chất cần tách. Thí dụ : khi điều chế anilin $C_6H_5–NH_2$ có một phần anilin tan trong nước ; để tách anilin đó ra khỏi nước người ta lắc kĩ dung dịch với ete, anilin dễ tan trong ete hơn sẽ chuyển sang dung dịch ete ; tách dung dịch ete ra và chưng đuổi ete đi sẽ thu được anilin.

Hiện nay, có những dụng cụ cho phép chiết liên tục.

2. Phương pháp kết tinh

Phương pháp này dựa vào sự khác nhau về độ tan của các chất (chủ yếu là các chất rắn) trong một dung môi thích hợp, và sự khác nhau về độ tan của một chất ở những nhiệt độ khác nhau.

Người ta hoà tan bằng cách đun nóng và lắc một hỗn hợp rắn trong dung môi thích hợp đến bão hoà. Lọc nóng để loại bỏ tạp chất không tan, rồi làm lạnh. Khi ấy chất có độ tan kém sẽ kết tinh trước, được tách ra bằng cách lọc. Thí dụ axit benzoic C_6H_5COOH là chất rắn tan nhiều trong nước nóng, rất ít tan trong nước nguội. Để tinh chế axit benzoic người ta đun axit này trong nước để được dung dịch bão hoà ; lọc nóng nếu cần thiết ; để nguội, các tinh thể axit benzoic tinh khiết hơn sẽ tách ra, lọc bỏ phần nước thu lấy tinh thể.

3. Phương pháp chưng cất

Phương pháp này dựa trên sự khác nhau về nhiệt độ sôi của các chất ở một áp suất nhất định. Người ta dùng nhiệt (đun nóng) để chuyển hỗn hợp chất lỏng sang pha hơi và thu chất lỏng ở khoảng nhiệt độ thích hợp bằng cách cho hơi ngưng tụ. Ta phân biệt :

a) Chưng cất thường : dùng trong việc tách một chất lỏng có nhiệt độ sôi không cao lắm ra khỏi các chất khác có nhiệt độ sôi khác tương đối nhiều nhờ bình cất đơn giản. Thí dụ : đun sôi nước sinh hoạt nước sẽ bốc thành hơi, cho ngưng đọng lại sẽ thu được nước cất tinh khiết hơn ; còn lại trong bình là các chất khó bay hơi.

b) Chưng cất phân đoạn : thường dùng để tách hỗn hợp lỏng gồm các chất có nhiệt độ sôi cách nhau không nhiều lắm, nhờ bình cất có *cột cất phân đoạn*. Khi ấy, chất có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ bay hơi trước, hơi được làm ngưng tụ và lấy riêng ra, tiếp theo đến chất có nhiệt độ sôi cao hơn. Thí dụ : đun hỗn hợp gồm benzen và toluen trong bình có lắp cột phân đoạn, benzen sẽ bay hơi và thoát ra trước, sau đó đến toluen.

Đối với những chất có nhiệt độ sôi rất cao và dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi của nó, người ta *chưng cất dưới áp suất thấp* để hạ thấp nhiệt độ sôi và tránh sự phân huỷ.

c) Chưng cất bằng sự lôi cuốn theo hơi nước. Có những chất hữu cơ sôi ở nhiệt độ rất cao và rất ít tan trong nước, song có thể được chưng cất ở dạng hỗn hợp với hơi nước ở nhiệt độ sôi của nước. Cách chưng cất : cho một dòng hơi nước nóng đi vào hỗn hợp các chất cần tách ra, hơi nước sẽ làm cho một thành phần của hỗn hợp bay hơi theo. Thí dụ chưng cất anilin, tinh dầu thực vật, v.v...

II. PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ

Hỗn hợp các chất cần tách ra được tạo thành một *pha động* ở thể lỏng hoặc thể khí. Pha động này thường xuyên tiếp xúc với một *pha tĩnh* là một chất rắn có diện tích bề mặt rất lớn hoặc một chất lỏng tráng lên bề mặt chất rắn, khiến cho các thành phần của hỗn hợp có tốc độ chuyển dịch khác nhau sẽ tách ra khỏi nhau.

Người ta phân biệt :

Sắc kí cột : Pha tĩnh là chất rắn như silicagel ($SiO_2.nH_2O$), alumin (Al_2O_3) được đặt trong một ống thẳng đứng (cột) ; pha động là dung dịch chứa hỗn hợp cần tách trong dung môi thích hợp.

Sắc kí giấy : pha tĩnh là nước định vị trên giấy. Nhờ lực mao dẫn, dung dịch (pha động) được hút lên và tách ra.

Sắc kí lớp mỏng : pha tĩnh là lớp mỏng chất hấp phụ như silicagel tráng trên một bản thuỷ tinh hoặc bản nhôm ; pha động là dung dịch chứa hỗn hợp cần tách được đưa vào bằng cách nhúng hoặc nhỏ giọt và di chuyển nhờ tác dụng mao dẫn.

Sắc kí khí : pha tĩnh thường là một chất rắn, pha động là một chất khí như nitơ, heli, acgon...

§I-3 THÀNH PHẦN NGUYÊN TỐ VÀ CÔNG THỨC PHÂN TỬ

Thành phần nguyên tố của hợp chất hữu cơ có thể được biểu thị bằng các công thức sau đây :

Công thức tổng quát cho biết thành phần định tính các nguyên tố. Thí dụ $C_xH_yO_z$ (x, y, z là những số nguyên dương chưa biết) chỉ cho biết trong phân tử có ba nguyên tố C, H và O.

Công thức thực nghiệm cho biết tỉ lệ về số lượng các nguyên tử trong phân tử. Thí dụ $(CH_2O)_n$ (n là số nguyên dương chưa được xác định cụ thể, $n \geq 1$).

Công thức đơn giản nhất cũng có ý nghĩa tương tự công thức thực nghiệm. Thí dụ CH_2O (không ghi n).

Công thức phân tử cho biết rõ số lượng nguyên tử của mỗi nguyên tố trong phân tử (tức là cho biết giá trị của n). Thí dụ $(CH_2O)_2$ hay là $C_2H_4O_2$.

Để xác định thành phần nguyên tố người ta thường phân tích nguyên tố (định tính và định lượng). Từ thành phần nguyên tố có thể lập các công thức nêu ở trên, trừ công thức phân tử cần biết thêm phân tử khối hoặc một dữ kiện có liên quan.

I: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH NGUYÊN TỐ

Mục đích : Xác định các loại nguyên tố có trong hợp chất hữu cơ.

Nguyên tắc : Chuyển các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ thành các chất vô cơ đơn giản rồi nhận ra các sản phẩm đó dựa vào những tính chất đặc trưng của chúng.

1. Xác định cacbon và hiđro

Đun nóng chất hữu cơ với CuO (chất oxi hoá) để chuyển cacbon thành CO_2 và hiđro thành H_2O rồi nhận ra CO_2 bằng nước vôi trong (tạo ra kết tủa trắng $CaCO_3$) và nhận ra H_2O bằng $CuSO_4$ khan (bột $CuSO_4$ màu trắng chuyển thành $CuSO_4.5H_2O$ màu xanh).

$$\underset{\text{(Hợp chất hữu cơ)}}{[C]} + 2CuO \rightarrow CO_2 + 2Cu$$

$$\underset{\text{(Hợp chất hữu cơ)}}{2[H]} + CuO \rightarrow H_2O + Cu$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$5H_2O + CuSO_4 \rightarrow CuSO_4.5H_2O$$

2. Xác định nitơ

Đun nóng hợp chất hữu cơ với Na sẽ sinh ra NaCN. Để nhận ra ion $CN^{(-)}$ (chứa N) ta cho thêm Fe^{2+} và Fe^{3+} rồi axit hoá nhẹ, nếu có $CN^{(-)}$ sẽ sinh ra kết tủa màu xanh đậm rất đặc trưng của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:

$$Na + \underset{\text{(hợp chất hữu cơ)}}{[C] + [N]} \rightarrow NaCN$$

$$Fe^{2+} + 6CN^{(-)} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

3. Xác định halogen

Đốt mảnh giấy lọc tẩm rượu etylic và hợp chất hữu cơ chứa halogen sẽ sinh ra hiđro halogenua mà ta có thể nhận ra bằng $AgNO_3$ (tạo kết tủa AgHal) được nối tiếp bằng phản ứng với amoniac (hoà tan kết tủa) :

$$\underset{\text{(hợp chất hữu cơ chứa halogen)}}{[Hal]} + \underset{\text{(hợp chất hữu cơ hoặc ancol)}}{[H]} \rightarrow HHal$$

$$HHal + AgNO_3 \rightarrow AgHal\downarrow + HNO_3$$

$$AgHal + 3NH_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{(tan)}}{[Ag(NH_3)_2]OH} + NH_4Hal$$

II. PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG NGUYÊN TỐ

Mục đích : Xác định thành phần % về khối lượng của các nguyên tố trong phân tử hợp chất hữu cơ.

Nguyên tắc : Chuyển hoàn toàn các nguyên tố trong một lượng cân nhất định của hợp chất hữu cơ thành các chất vô cơ đơn giản. Xác định khối lượng hoặc thể tích các sản phẩm đó, rồi tính thành phần % các nguyên tố.

1. Định lượng cacbon và hiđro

Nung nóng một lượng cân chính xác a gam hợp chất hữu cơ với CuO (dư) trong dòng khí oxi. Khí CO_2 và hơi nước sinh ra được hấp thụ hoàn toàn và riêng rẽ bởi những bình chứa các chất hấp thụ thích hợp được cân trước và sau thí nghiệm (thí dụ hấp thụ H_2O bằng $Mg[ClO_4]_2$, H_2SO_4đđ... hấp thụ CO_2 bằng NaOH...). Giả sử trong thí nghiệm sinh ra m gam CO_2 và m' gam H_2O, ta tính được :

$$m_C = \frac{12m_{CO_2}}{44} \qquad m_H = \frac{2m'_{H_2O}}{18}$$

$$\%C = \frac{12m_{CO_2}.100}{44a} \qquad \%H = \frac{2m'_{H_2O}.100}{18a}$$

2. Định lượng nitơ

Nung nóng một lượng cân chính xác a gam hợp chất hữu cơ với CuO (dư) trong dòng khí CO_2 để chuyển hết nitơ trong hợp chất thành khí N_2 và dẫn vào

dụng cụ thu đo khí nitơ (gọi là nitơ kế) chứa dd NaOH (để hấp thụ CO_2 và H_2O). Giả sử thu được Vml nitơ, đo ở nhiệt độ t, áp suất khí quyển p, áp suất hơi nước bão hoà f ta tính được :

$$m_{N_2} = \frac{28}{22400}.V.\frac{p-f}{760}.\frac{1}{1+\frac{t}{273}} \qquad \%N = \frac{m_{N_2}.100}{a}$$

3. Định lượng halogen

Sau khi phá mẫu chất hữu cơ chẳng hạn bằng oxi hay HNO_3 bốc khói, các halogen được chuyển thành bạc halogenua để định lượng.

4. Định lượng oxi

Thông thường hàm lượng oxi trong một hợp chất hữu cơ được xác định một cách gián tiếp bằng cách lấy 100% trừ cho tổng số % của các nguyên tố khác có trong hợp chất.

Tuy vậy, khi cần thiết cũng có thể xác định trực tiếp bằng cách chuyển oxi trong mẫu chất thành CO rồi định lượng CO dựa theo phản ứng :

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$$

III. XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ KHỐI

1. Các phương pháp thông thường

Đối với các chất khí hoặc chất lỏng dễ bay hơi, có thể xác định tỉ khối hơi d của chất đó so với một khí nào đó (hiđro, oxi, không khí, v.v...) rồi tính M theo các biểu thức :

$$d = \frac{m\ (g)\ \text{chất hữu cơ}}{m'(g)\ \text{không khí}} = \frac{M(g)}{29(g)} \rightarrow M = 29d$$

m và m' lần lượt là khối lượng chất hữu cơ và không khí chiếm cùng một thể tích V trong điều kiện như nhau ; khối lượng của 1 lít không khí ở đktc là 1,293g.

$$d = \frac{M}{M_H} \rightarrow M = 2d \qquad d = \frac{M}{M_{O_2}} \rightarrow M = 32d$$

Đối với các chất rắn hoặc chất lỏng không bay hơi người ta có thể đo độ giảm nhiệt độ đông đặc (Δt, phép nghiệm lạnh) hoặc độ tăng nhiệt độ sôi (Δt,

phép nghiệm sôi) của dung dịch (chứa m gam chất hữu cơ trong p gam dung môi), so với dung môi nguyên chất, rồi tính M theo biểu thức :

$$M = K\frac{m.1000}{p.\Delta t}$$

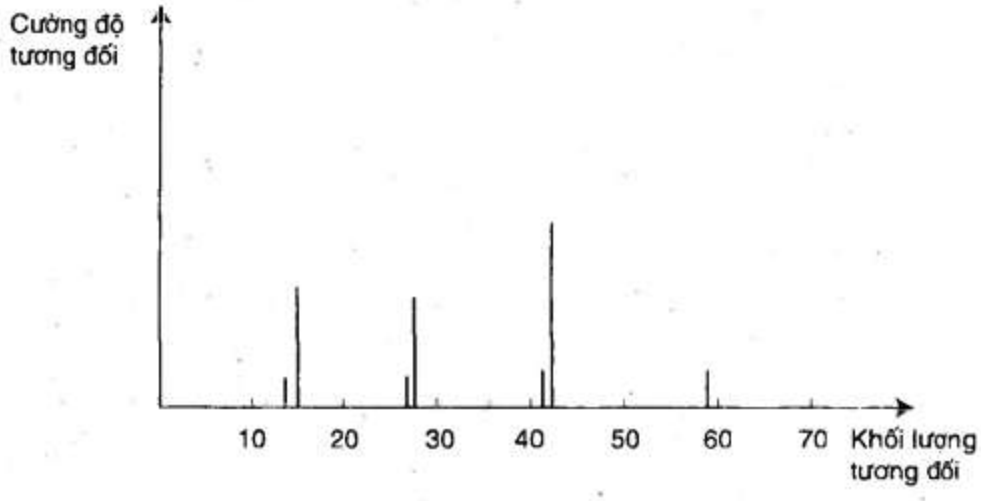
K là hằng số nghiệm lạnh hoặc hằng số nghiệm sôi, chỉ phụ thuộc bản chất của dung môi. Thí dụ K nghiệm lạnh của nước là 1,86 ; benzen là 5,12.

Phép nghiệm lạnh được dùng rộng rãi hơn phép nghiệm sôi.

2. Phương pháp phổ khối lượng (khối phổ)

Đây là phương pháp hiện đại. Khi cho các phân tử chất hữu cơ đi qua máy khối phổ, chúng bị phá vỡ thành từng mảnh (thường là các ion dương) do bị va đập mạnh bởi một dòng electron có tốc độ lớn, và chỉ rất ít phân tử đi qua một cách nguyên vẹn. Vì vậy, trên khối phổ đồ của một chất có rất nhiều pic ứng với các mảnh khác nhau với khối lượng mol khác nhau và hàm lượng khác nhau (tùy theo vị trí và cường độ của pic). Pic ứng với khối lượng mol cao nhất (cường độ tương đối thường thấp) cho biết khối lượng mol của chất hữu cơ được khảo sát.

Thí dụ khối phổ của axeton (giả sử đó là một hợp chất X chưa biết) có dạng như sau :



Tiểu phân nặng nhất tương ứng với một phân tử nguyên vẹn chỉ bớt đi một electron là X^+ (chính xác là $X^{+\cdot}$) có khối lượng mol là 58, ta suy ra M = 58. Ngoài ra, còn các tiểu phân có khối lượng mol 43 và 15 là $C_2H_3O^+$ và CH_3^+.

IV. THIẾT LẬP CÔNG THỨC PHÂN TỬ

Từ các kết quả phân tích nguyên tố và xác định phân tử khối ta có thể thiết lập công thức phân tử theo một trong ba cách phổ biến sau đây :

1. Dựa vào công thức đơn giản nhất

Giả sử có hợp chất chỉ chứa C, H, O mà khi đốt cháy a gam chất này sinh ra m_{CO_2} và m_{H_2O}. Theo các biểu thức đã học, ta tính được m_C, m_H và m_O (và nếu muốn có thể tính %C, %H và %O). Đem chia các đại lượng này cho khối lượng mol nguyên tử tương ứng rồi chia cho ước số chung lớn nhất ta sẽ được tỉ lệ về số lượng nguyên tử của các nguyên tố trong phân tử, do đó lập được công thức đơn giản nhất và công thức kinh nghiệm. Tiếp theo, nhờ biết thêm M ta tính được hệ số n và công thức phân tử.

Thí dụ : Đốt cháy hoàn toàn 0,090 gam hợp chất chứa C, H, O cho 0,132 gam CO_2 và 0,054g H_2O. Tỉ khối hơi của chất này so với hiđro bằng 30. Hãy lập công thức phân tử.

Giải : $m_C = 12 \times 0{,}132 : 44 = 0{,}036(g)$

$m_H = 2 \times 0{,}054 : 18 = 0{,}006(g)$

$m_O = 0{,}090 - (0{,}036 + 0{,}006) = 0{,}048(g)$

Tỉ lệ về số nguyên tử trong phân tử :

$$C : H : O = \frac{0{,}036}{12} : \frac{0{,}006}{1} : \frac{0{,}048}{16} = 0{,}003 : 0{,}006 : 0{,}003 = 1 : 2 : 1$$

Công thức đơn giản nhất CH_2O.

$$M = 2 \times 30 = 60 \qquad (CH_2O)_n = 60 \quad \rightarrow \quad n = 2$$

Công thức phân tử : $(CH_2O)_2$ hay là $C_2H_4O_2$.

2. Dựa trực tiếp vào khối lượng sản phẩm đốt cháy, không qua công thức đơn giản nhất

Đặt công thức của hợp chất là $C_xH_yO_z$.

Theo sơ đồ $C_xH_yO_z \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$ ta có thể viết :

$$\frac{44x}{m_{CO_2}} = \frac{9y}{m_{H_2O}} = \frac{M}{a}$$

Giải ra sẽ được :

$$x = \frac{M.m_{CO_2}}{44a} \; ; \; y = \frac{M.m_{H_2O}}{9a}$$

z được suy ra từ x, y và M.

Áp dụng phương pháp giải này vào thí dụ ở trên ta cũng tìm được $x = 2$, $y = 4$, $z = 2$ và công thức phân tử $C_2H_4O_2$.

3. Dựa vào thành phần % các nguyên tố, không qua công thức đơn giản nhất

Thành phần % các nguyên tố (tính được theo các biểu thức đã học) tỉ lệ với khối lượng mỗi nguyên tố trong phân tử, nên ta có :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{12x+y+16z}{100} = \frac{M}{100}$$

Giải ra sẽ được :

$$x = \frac{M.\%C}{12.100} \qquad y = \frac{M.\%H}{100} \qquad z = \frac{M.\%O}{16.100}$$

Áp dụng cách giải này vào thí dụ ở trên ta cũng tìm được $x = 2$, $y = 4$, $z = 2$ và công thức phân tử $C_2H_4O_2$.

BÀI TẬP

I-4 Nguyên tắc chung của phép phân tích hoá học các nguyên tố (phân tích định tính, phân tích định lượng) trong hợp chất hữu cơ là gì ? Minh hoạ bằng những thí dụ về phân tích C, H, N, Cl.

Tại sao khi định lượng C và H người ta nung chất hữu cơ với CuO trong dòng khí oxi, còn khi định lượng N người ta lại nung chất hữu cơ với CuO trong dòng khí CO_2 ?

I-5 Adrenalin là một hormon tuyến thượng thận. Khi trộn đều 18,3mg adrenalin với bột CuO lấy dư rồi nung nóng thu được 1,27ml khí nitơ (đo ở 27°C và 750 mmHg). Nếu đốt cháy hoàn toàn cũng lượng adrenalin như vậy trong oxi thì thu được 39,6mg CO_2 và 11,7mg H_2O. Tính thành phần % các nguyên tố trong phân tử adrenalin, biết rằng đó là hợp chất chứa oxi.

I-6 Có một chất rắn hữu cơ không tinh khiết lấy từ nguồn thiên nhiên. Hãy trình bày các bước thực nghiệm và tính toán cần thiết để lập công thức phân tử của chất đó.

I-7 Phân tích 10,5mg hợp chất **A** chỉ chứa C, H và O, thu được 30,8mg CO_2 và 4,5mg H_2O. Hoà tan 1,03 gam **A** trong 50 gam benzen rồi xác định nhiệt độ sôi của dung dịch thì thấy t_s = 80,356°C, trong khi benzen nguyên chất sôi ở 80,100°C. Hãy xác định công thức phân tử của **A**, biết hằng số nghiệm sôi trong trường hợp này là 2,61.

§I-4 CẤU TẠO HOÁ HỌC - CẤU TRÚC KHÔNG GIAN

I. THUYẾT CẤU TẠO HOÁ HỌC

Thuyết cấu tạo hoá học do Butlerop đề ra (1861) dựa trên các kết quả nghiên cứu của bản thân ông và của một số nhà hoá học khác như Cupe, Kekule... Nhờ thuyết này người ta đã giải thích và tiên đoán được nhiều hiện tượng quan trọng trong hoá hữu cơ, nhất là hồi cuối thế kỉ 19 và đầu thế kỉ 20.

Nội dung cơ bản của thuyết cấu tạo hoá học gồm những luận điểm sau đây :

1. *Trong phân tử hợp chất hữu cơ, các nguyên tử kết hợp với nhau theo một thứ tự nhất định và theo đúng hoá trị của chúng. Thứ tự kết hợp đó được gọi là cấu tạo hoá học. Sự thay đổi thứ tự kết hợp đó sẽ tạo ra chất mới.*

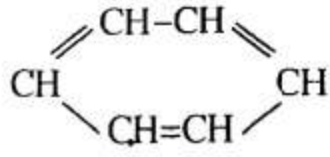
Thí dụ : Ancol etylic và đimetyl ete đều có công thức phân tử C_2H_6O, nhưng chúng có cấu tạo hoá học khác nhau :

$CH_3–CH_2–OH$	$CH_3–O–CH_3$
Ancol etylic	Đimetyl ete
(Chất lỏng, tan vô hạn trong nước, tác dụng với Na)	(Chất khí, gần như không tan trong nước, không tác dụng với Na)

2. *Trong phân tử hợp chất hữu cơ, cacbon có hoá trị 4. Các nguyên tử cacbon có thể kết hợp không những với những nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn kết hợp trực tiếp với nhau thành những mạch cacbon khác nhau (mạch không nhánh, mạch có nhánh và mạch vòng).*

Thí dụ :

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$; $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_3$;



3. *Tính chất của hợp chất hữu cơ phụ thuộc vào thành phần phân tử (bản chất và số lượng các nguyên tử) và cấu tạo hoá học (thứ tự kết hợp các nguyên tử).*

Thí dụ :

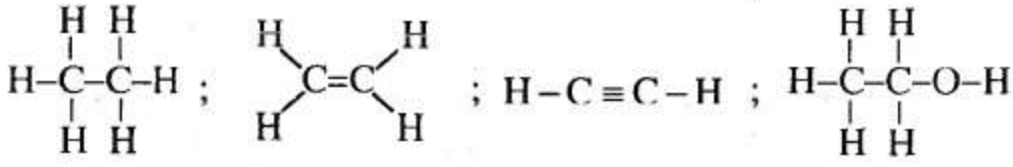
– Phụ thuộc vào bản chất các nguyên tử : CH_4 là chất khí dễ cháy, còn CCl_4 là chất lỏng không cháy.

– Phụ thuộc vào số lượng các nguyên tử : C_4H_{10} là chất khí, còn C_5H_{12} là chất lỏng (ở điều kiện thường).

– Phụ thuộc vào thứ tự kết hợp các nguyên tử : trường hợp $CH_3–CH_2–OH$ và $CH_3–O–CH_3$ (đã nêu ở trên).

II. CÔNG THỨC CẤU TẠO

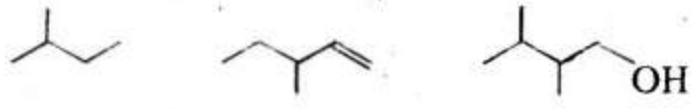
Nếu như công thức phân tử chỉ cho biết số lượng nguyên tử của mỗi nguyên tố trong phân tử thì *công thức cấu tạo* còn cho biết cả thứ tự kết hợp và cách liên kết giữa các nguyên tử đó. Thí dụ ứng với các công thức phân tử C_2H_6 (etan), C_2H_4 (etilen), C_2H_2 (axetilen) và C_2H_6O (ancol etylic) ta có các công thức cấu tạo ở dạng khai triển như sau :



Công thức cấu tạo thường được viết dưới dạng *thu gọn*, trong đó không viết một số liên kết đơn, nhất là liên kết đơn giữa H và nguyên tử khác. Thí dụ :

$CH_3–CH_3$; $CH_2=CH_2$; $CH\equiv CH$; CH_3-CH_2-OH (hoặc CH_3CH_2OH).

Ngoài ra, đối với các hợp chất mạch hở cũng như mạch vòng có từ 3 cacbon trở lên, để tiện lợi người ta còn dùng *công thức sơ đồ*. Trong các công thức này chỉ viết các nét gạch để biểu diễn liên kết giữa cacbon với nhau và giữa cacbon với nguyên tử khác mà không phải là hiđro. Về kí hiệu nguyên tử, chỉ ghi kí hiệu của các nguyên tử khác C và H, trừ H nằm trong nhóm chức. Thí dụ : $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$, $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2OH$ được viết như sau :



Để thiết lập công thức cấu tạo của một hợp chất hữu cơ người ta áp dụng các phương pháp thực nghiệm xác định cấu tạo (phương pháp hoá học và phương pháp vật lí) kết hợp với thuyết cấu tạo hoá học.

Phương pháp hoá học xác định cấu tạo bao gồm : phân tích nhóm chức (định tính và định lượng) bằng các phản ứng hoá học, phân tích gốc hiđrocacbon, và tổng hợp từ những chất quen biết. Thí dụ đối với ancol etylic, để nhận ra nhóm OH có thể dùng phản ứng với Na, để định lượng số nhóm OH ta cũng có thể dùng phản ứng với Na (theo số mol hiđro sinh ra) hoặc phản

ứng với anhiđrit axetic (theo số mol anhiđrit cần dùng), để tổng hợp ta có thể xuất phát từ etan đem clo hoá rồi thuỷ phân :

$$\underset{1\,mol}{C_2H_6O} + Na \rightarrow C_2H_5ONa + \underset{0,5mol}{0,5H_2}$$

$$\underset{1\,mol}{C_2H_6O} + \underset{1\,mol}{(CH_3CO)_2O} \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ as} CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow[-AgCl]{H_2O\ ;\ Ag^{(+)}\ ;\ OH^{(-)}} CH_3-CH_2-OH$$

Phương pháp vật lí xác định cấu tạo dựa trên việc xác định các hằng số vật lí thông thường (như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tỉ khối, chiết suất, v.v...) và xác định sự có mặt hay vắng mặt các đại lượng đặc trưng cho một liên kết hay một nguyên tử nhất định trong phân tử (thí dụ các dao động trên phổ hồng ngoại, các cực đại trên phổ tử ngoại, các tín hiệu trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân, v.v... Xem Bài đọc thêm số Ib).

III. ĐỒNG ĐẲNG VÀ ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO

1. Đồng đẳng là hiện tượng các chất có cấu tạo và tính chất tương tự nhau, nhưng thành phần phân tử khác nhau một hay nhiều nhóm cấu trúc nhất định, thường là nhóm metylen $-CH_2-$, song cũng có thể là các nhóm khác như $-CH(OH)-$, $-CH=CH-$, v.v... Những chất đó được gọi là những *chất đồng đẳng* với nhau, chúng họp thành một *dãy đồng đẳng*.

Thí dụ : dãy đồng đẳng (đồng đẳng metylen) của metan, gồm các chất đồng đẳng CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10},... C_nH_{2n+2} ; dãy đồng đẳng của ancol etylic gồm có CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH,... $C_nH_{2n+1}OH$.

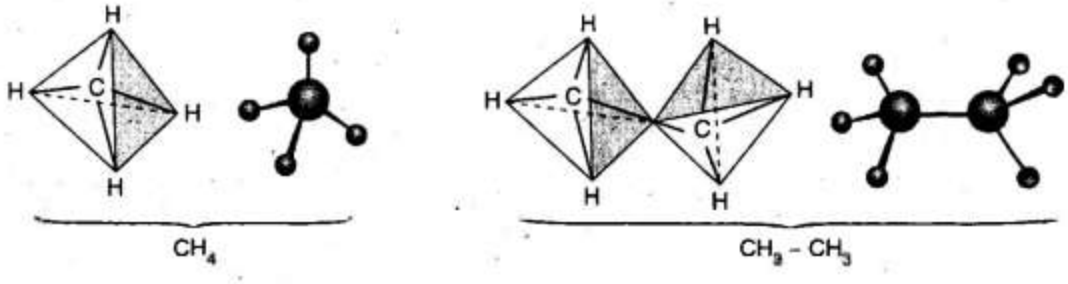
2. Đồng phân cấu tạo là hiện tượng các chất có cùng một công thức phân tử nhưng có cấu tạo khác nhau và vì thế có tính chất khác nhau. Các chất đó được gọi là những *chất đồng phân cấu tạo của nhau*. Thí dụ : C_2H_6O có 2 đồng phân khác nhau về nhóm chức là CH_3-CH_2-OH và CH_3-O-CH_3 ; C_4H_{10} có 2 đồng phân khác nhau về mạch cacbon là $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ và $CH_3-CH(CH_3)_2$; C_4H_9Cl có 4 đồng phân khác nhau về vị trí nhóm chức (và cả về mạch cacbon) là $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$, $CH_3-CH_2-CHCl-CH_3$, $(CH_3)_2CH-CH_2-Cl$ và $(CH_3)_2CCl-CH_3$.

IV. CẤU TRÚC KHÔNG GIAN

1. Ta thường viết công thức cấu tạo của hợp chất hữu cơ trên mặt phẳng giấy với giả định rằng các nguyên tử trong phân tử được phân bố trên một mặt phẳng.

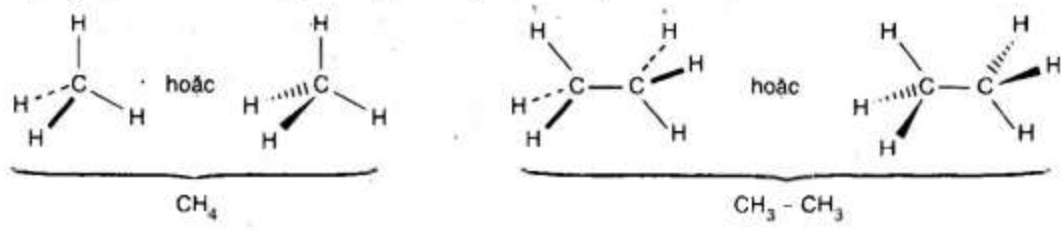
Trong thực tế, các kết quả nghiên cứu cấu trúc phân tử bằng phương pháp vật lí và phương pháp toán học đều xác nhận rằng các nguyên tử trong phân tử hữu cơ không phải bao giờ cũng nằm trên một mặt phẳng mà thường được phân bố trong không gian ba chiều, tức là phân tử có cấu trúc không gian.

Ý niệm về cấu trúc không gian của phân tử hữu cơ được Lơ Ben và Van Hop đề xuất từ năm 1874 ; theo đó CH_4 có cấu trúc như một tứ diện đều mà C ở tâm còn bốn nguyên tử H ở bốn đỉnh ; $CH_3–CH_3$ có dạng như hai tứ diện tiếp giáp nhau ở một đỉnh, các đỉnh còn lại là vị trí của H còn các tâm tứ diện là vị trí của C :



2. Để mô tả cấu trúc không gian của phân tử trên mặt phẳng giấy ta có thể dùng công thức phối cảnh, công thức Niumen hoặc công thức chiếu Fisơ. Đó là những *công thức lập thể* (hay nói rộng hơn là những *công thức cấu trúc*).

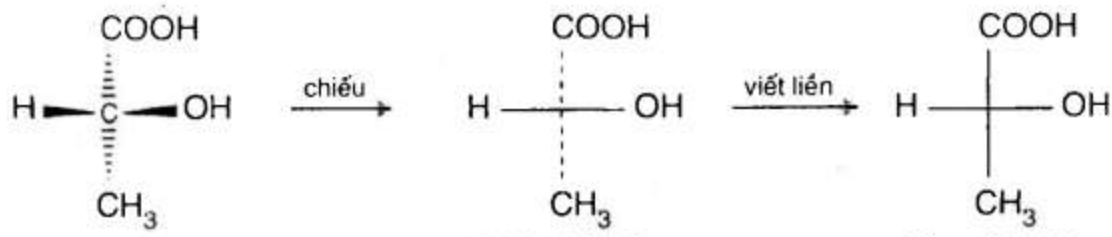
Trong ***công thức phối cảnh***, các nét gạch liền bình thường (—) biểu diễn liên kết cộng hoá trị nằm trên mặt phẳng giấy ; các nét gạch gián đoạn (- - - - hoặc ⁞) mô tả liên kết hướng về phía sau tờ giấy tức là xa dần người quan sát ; trái lại các nét đậm (▬ hoặc ▬▬) dùng để chỉ những liên kết hướng về phía trước tờ giấy (tức là tiến gần người quan sát). Thí dụ :



Dạng khác của công thức phối cảnh cùng với công thức Niumen được trình bày ở §II-1.

Khi lập ***công thức chiếu Fisơ*** người ta mô tả mạch cacbon bằng đường thẳng đứng (nên viết nhóm có mức oxi hoá cao hơn ở phía trên), các nét gạch

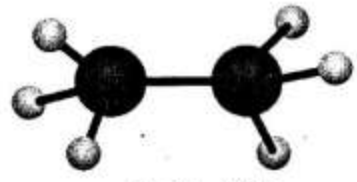
ngang biểu thị các liên kết hướng về gần người quan sát (lẽ ra được biểu thị bằng nét đậm). Thí dụ CH_3–CHOH–COOH :



Công thức phối cảnh | Hình chiếu lên mặt phẳng giấy | Công thức Fisơ

3. Ngoài các công thức lập thể, để biểu diễn cấu trúc không gian của phân tử, người ta dùng các *mô hình phân tử* :

Trong ***mô hình rỗng***, các nguyên tử được tượng trưng bằng những khối cầu có tỉ lệ bán kính tương đương tỉ lệ bán kính nguyên tử. Các liên kết cộng hoá trị được biểu diễn bằng những thanh nối, tạo với nhau những góc tương đương với góc hoá trị.



$H_3C - CH_3$
Mô hình rỗng

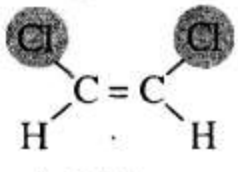
Mô hình đặc gồm các quả cầu cắt vát, tượng trưng cho các nguyên tử, được ghép với nhau theo đúng vị trí không gian của chúng.

$H_3C - CH_3$
Mô hình đặc

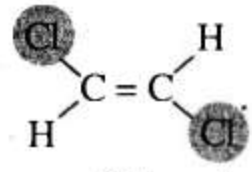
V. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

Đó là các chất mà phân tử có cùng một cấu tạo hoá học, nhưng khác nhau về cấu trúc không gian. Có thể chia các đồng phân lập thể thành hai loại chính : *đồng phân cấu hình* (khác nhau về cấu hình, bao gồm *đồng phân hình học* và *đồng phân quang học*) và *đồng phân cấu dạng* (khác nhau về cấu dạng).

1. Đồng phân hình học hay đồng phân *cis/trans* (*cis* và *trans* là kí hiệu của hai cấu hình khác nhau). Đồng phân hình học xuất hiện do sự phân bố khác nhau của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử đối với một bộ phận cứng nhắc như nối đôi, vòng no,... (xem §III-1 và Bài đọc thêm IIId). Thí dụ :



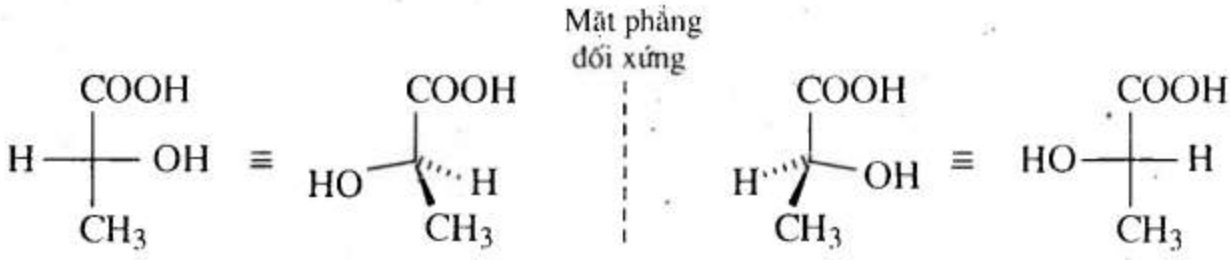
cis-Đicloroeten
(2 nguyên tử Cl ở cùng một phía)



trans-Đicloroeten
(2 nguyên tử Cl ở khác phía)

2. Đồng phân quang học hay đồng phân R/S (*R* và *S* là kí hiệu của hai cấu hình khác nhau). Đồng phân quang học thường xuất hiện khi phân tử chứa nguyên tử cacbon bất đối (kí hiệu C*) hoặc một yếu tố tương tự. Nguyên tử C* là nguyên tử cacbon nối với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau

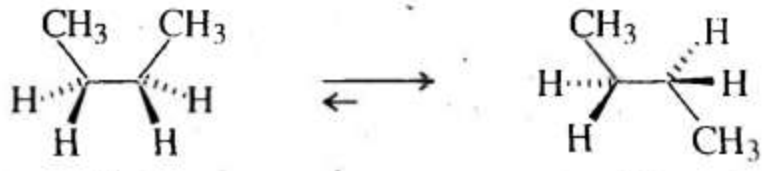
C^*abcd ($a \neq b \neq c \neq d$), chẳng hạn $CH_3\overset{*}{C}H(OH)COOH$ ($H \neq CH_3 \neq COOH \neq OH$). Khi có một C*, phân tử tồn tại ở 2 dạng đối xứng nhau qua mặt phẳng gương (như vật và ảnh trong gương) và có khả năng làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực những góc α khác nhau. Hai dạng đó là đồng phân quang học của nhau (xem Bài đọc thêm VIIIb). Thí dụ :



Axit (−)-lactic ($\alpha = -3,3^o$)
hay là axit (*R*)-lactic

Axit (+)-lactic ($\alpha = +3,3^o$)
hay là axit (*S*)-lactic

3. Đồng phân cấu dạng. Đó là những dạng tương đối bền, dễ chuyển hoá lẫn nhau theo cân bằng, sinh ra do sự quay của các nguyên tử xung quanh trục liên kết đơn giữa chúng (xem §II-1 và Bài đọc thêm IIb). Thí dụ :



syn-Butan *anti*-Butan

BÀI TẬP

I-8 Đồng đẳng là gì ? Viết công thức phân tử của vài chất đồng đẳng và công thức chung cho cả dãy đồng đẳng của mỗi chất sau :

a) C_2H_4 ; **b)** C_2H_2 ; **c)** C_2H_5OH.

I-9 Đồng phân là gì ? Nguyên nhân của hiện tượng đồng phân là gì ? Viết công thức cấu tạo của các chất đồng phân ứng với mỗi công thức phân tử sau :

a) C_5H_{12} ; **b)** C_5H_{10} ; **c)** C_4H_9Cl.

I-10 Dùng các nét gạch liền, nét gạch gián đoạn và nét gạch đậm dần hãy viết công thức lập thể của mỗi chất sau :

a) $CH_3–CH_2–CH_3$; **b)** $CH_3–CH_2–OH$.

I-11 Hãy viết công thức cấu tạo thu gọn của các hợp chất đơn giản nhất mà chứa nguyên tử C* thuộc các dãy : ankan, anken, ankin, monoancol no, monoanđehit no, monoxeton no, axit monocacboxylic no.

§I-5 CẤU TRÚC ELECTRON CỦA PHÂN TỬ HIỆU ỨNG CẤU TRÚC

I. LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

1. Liên kết σ và liên kết π

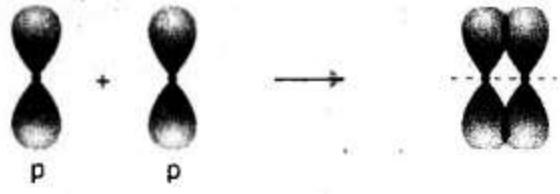
Liên kết hoá học phổ biến nhất trong hợp chất hữu cơ là liên kết cộng hoá trị. Liên kết này được hình thành do các obitan nguyên tử xen phủ nhau tạo nên *obitan phân tử* chung cho các nguyên tử tham gia liên kết. Thí dụ liên kết cộng hoá trị giữa hai nguyên tử H trong phân tử H_2 là do hai obitan *s* xen phủ nhau :

Sự tạo thành obitan phân tử từ các obitan nguyên tử tuân theo nguyên tắc *xen phủ cực đại*. Có hai kiểu xen phủ chính :

a) Xen phủ trục : vùng xen phủ cực đại nằm trên trục nối hai hạt nhân nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau :

Đó là những obitan phân tử bền vững, được gọi là *obitan* σ. Liên kết cộng hoá trị được hình thành bằng sự xen phủ trục như trên được gọi là *liên kết* σ. Liên kết σ tương đối bền. Hai nguyên tử nối với nhau chỉ bằng liên kết σ có khả năng quay quanh trục liên kết mà không làm mất sự xen phủ.

b) Xen phủ bên : vùng xen phủ nằm ở hai bên trục nối hai hạt nhân nguyên tử liên kết nên obitan phân tử tạo thành là obitan tương đối kém bền. Người ta gọi đó là obitan π, và liên kết tương ứng là *liên kết* π. Liên kết π tương đối ít bền. Hai nguyên tử liên kết π với nhau không thể quay tự do quanh trục nối hai hạt nhân được, vì như thế sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại :



Mặc dù liên kết π khác liên kết σ, để đơn giản người ta cũng biểu diễn liên kết π bằng một gạch nối như liên kết σ.

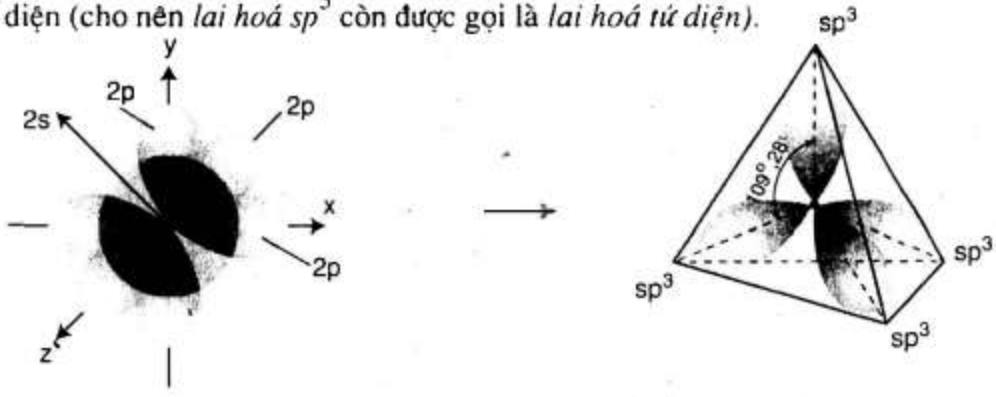
2. Sự lai hoá obitan

Ở trạng thái cơ bản nguyên tử cacbon có cấu hình electron : $1s^2 \mid 2s^2\ 2p_x^1 2p_y^1$.

Ở trạng thái kích thích, một electron $2s$ chuyển sang obitan còn trống $2p_z$, do đó cacbon có cấu hình electron như sau : $1s^2 \mid 2s^1\ 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

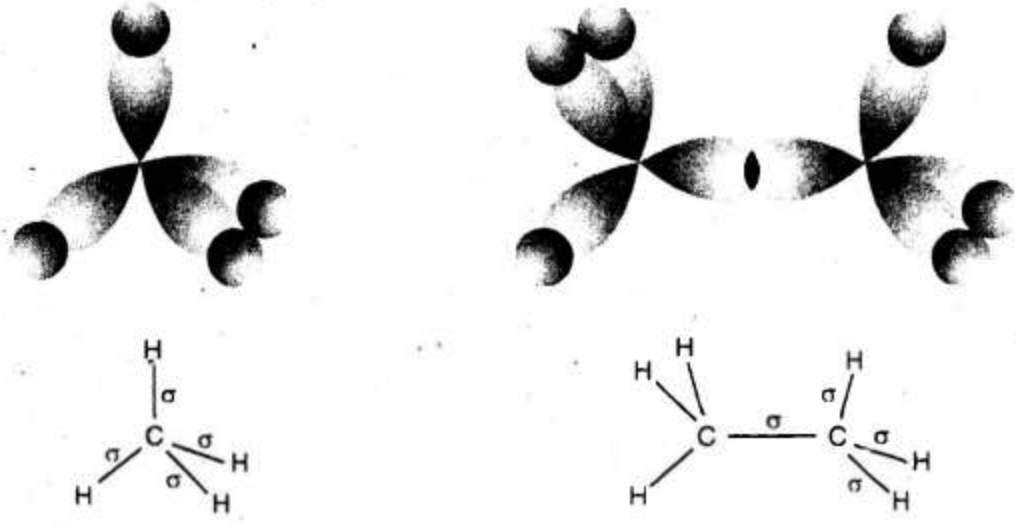
Khi ấy có sự tổ hợp giữa obitan 2*s* với một số obitan 2*p*, gọi là *sự lai hoá obitan*, các obitan mới hình thành được gọi là *obitan lai hoá*. Có ba kiểu lai hoá :

a) Lai hoá sp³ : Một obitan 2*s* tổ hợp với ba obitan 2*p* tạo thành bốn obitan lai hoá sp^3 đồng nhất. Trục của các obitan lai hoá sp^3 tạo nên những góc $109^o28'$ và hướng về bốn đỉnh của một hình tứ diện (cho nên *lai hoá* sp^3 còn được gọi là *lai hoá tứ diện).*

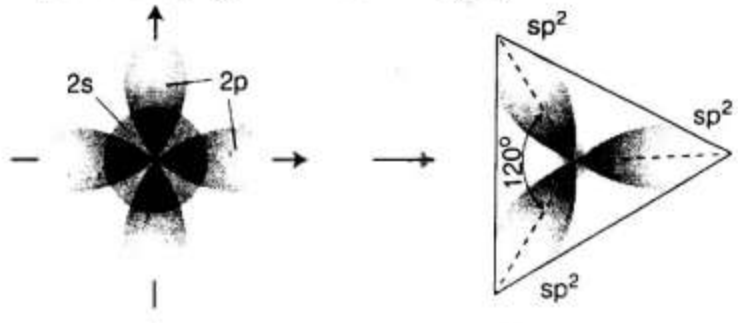


Hình I – 1 Sự lai hoá sp^3.

Các obitan lai hoá sp^3 sẽ xen phủ với các obitan nguyên tử của các nguyên tử khác tạo thành các liên kết σ. Thí dụ CH_4 và C_2H_6 :

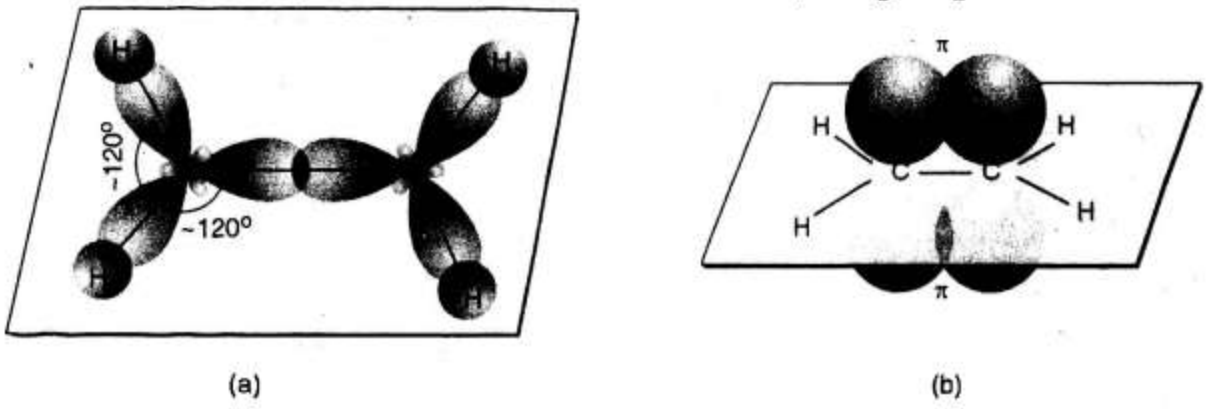


b) Lai hoá sp² : Một obitan 2*s* tổ hợp với hai obitan 2*p* tạo thành ba obitan lai hoá sp^2 đồng nhất, có trục nằm trên một mặt phẳng tạo nên những góc 120° và hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều (cho nên *lai hoá* sp^2 còn được gọi là *lai hoá tam giác).*



Hình I-2 Sự lai hoá sp^2.

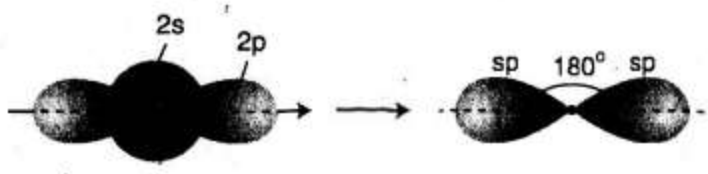
Các obitan sp^2 sẽ xen phủ với obitan của các nguyên tử khác tạo thành các liên kết σ. Còn lại một obitan $2p$ chưa lai hoá có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa ba obitan sp^2 dùng để xen phủ bên với obitan $2p$ của nguyên tử khác tạo thành liên kết π. Thí dụ : $CH_2=CH_2$



(a) (b)

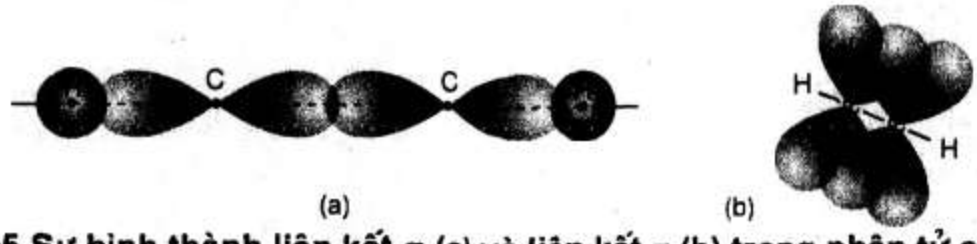
Hình I-3 Sự hình thành liên kết σ (a) và liên kết π (b) trong phân tử etilen.

c) Lai hoá sp : Một obitan $2s$ tổ hợp với một obitan $2p$ tạo thành hai obitan lai hoá sp đồng nhất có trục cùng nằm trên một đường thẳng (cho nên *lai hoá sp* còn được gọi là *lai hoá đường thẳng*).



Hình I-4 Sự lai hoá sp.

Các obitan sp sẽ xen phủ với obitan của các nguyên tử khác tạo thành các liên kết σ. Còn lại hai obitan chưa lai hoá $2p$ có trục thẳng góc với nhau và cùng thẳng góc với trục chung của hai obitan lai hoá *sp*, dùng để xen phủ bên với obitan chưa lai hoá của nguyên tử khác tạo nên những liên kết π. Thí dụ : CH≡CH



(a) (b)

Hình I-5 Sự hình thành liên kết σ (a) và liên kết π (b) trong phân tử axetilen.

II. SỰ PHÂN CỰC LIÊN KẾT σ. HIỆU ỨNG CẢM ỨNG

1. Sự phân cực của liên kết σ

Khi hai nguyên tử hoàn toàn đồng nhất nối với nhau bằng liên kết σ thì liên kết đó không phân cực. Thí dụ H–H, Cl–Cl, $CH_3–CH_3$. Trái lại nếu hai nguyên tử không đồng nhất và có độ âm điện khác nhau thì liên kết giữa chúng sẽ phân cực về phía nguyên tử của nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn, làm

xuất hiện một đầu mang điện tích âm (δ^-) và một đầu mang điện tích dương (δ^+). Thí dụ :

$$H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-} \qquad \overset{\delta+}{C}H_3 \rightarrow Cl^{\delta-}$$

Mức độ phân cực được đánh giá một cách định lượng bằng một đại lượng vật lí gọi là *momen lưỡng cực điện* kí hiệu bằng μ với thứ nguyên là D (đọc là Đebai, từ tên nhà khoa học Debye). μ càng lớn chứng tỏ sự phân cực của liên kết càng mạnh. Thí dụ μ (D) của một số chất như sau :

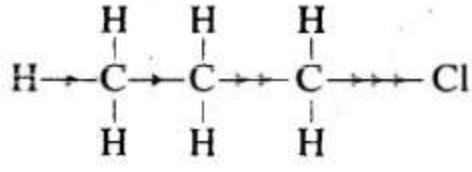
H — H	0,00	CH_4	0,00
$^{\delta+}H \rightarrow Cl^{\delta-}$	1,08	$^{\delta+}CH_3 \rightarrow Cl^{\delta-}$	1,86
$^{\delta+}H \rightarrow Br^{\delta-}$	0,78	$^{\delta+}CH_3 \rightarrow Br^{\delta-}$	1,78

Thực ra μ không chỉ phụ thuộc điện tích e ở lưỡng cực (do sự khác nhau về độ âm điện giữa 2 nguyên tử liên kết gây nên) mà còn phụ thuộc quãng cách l giữa hai trọng tâm điện ($\mu = el$).

Sự phân cực của các liên kết σ là nguyên nhân chủ yếu của một loại ảnh hưởng qua lại giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử gọi là *hiệu ứng cảm ứng*.

2. Hiệu ứng cảm ứng

Giả sử có hai phân tử $CH_3–CH_2–CH_3$ ($\mu = 0$) và $^3CH_3–^2CH_2–^1CH_2–Cl$ ($\mu = 1,8D$). Liên kết C-Cl bị phân cực về phía Cl (vì Cl có độ âm điện lớn hơn C) làm xuất hiện điện tích âm ở Cl và điện tích dương ở $\overset{1}{C}$; do mang điện tích dương như vậy nên $\overset{1}{C}$ làm cho liên kết $\overset{2}{C}–\overset{1}{C}$ phân cực theo (tuy yếu hơn) ; đến lượt $\overset{2}{C}$ lại làm cho liên kết $\overset{3}{C}–\overset{2}{C}$ cũng phân cực (tuy còn yếu hơn nhiều nữa) :



Sự phân cực lan truyền theo dọc trục các liên kết σ như vậy được gọi là sự phân cực cảm ứng hay là *hiệu ứng cảm ứng*, kí hiệu bằng chữ *I*. Nguyên tử clo gây nên hiệu ứng cảm ứng bằng cách kéo electron về phía nó, ta nói : clo đã gây *hiệu ứng cảm ứng âm (kí hiệu –I). Hiệu ứng cảm ứng âm có độ mạnh tăng theo độ âm điện của nguyên tử hay nhóm nguyên tử gây nên hiệu ứng đó :*

$$\rightarrow OH < \rightarrow Cl < \rightarrow F < \rightarrow NO_2$$

Ngoài ra, có những nhóm nguyên tử gây nên hiệu ứng cảm ứng bằng cách đẩy electron, gọi là *hiệu ứng cảm ứng dương* (kí hiệu $+I$). Thí dụ các nhóm hiđrocacbon no :

$$\rightarrow CH_3 < \rightarrow CH_2CH_3 < \rightarrow CH(CH_3)_2 < \rightarrow C(CH_3)_3$$

Hiệu ứng cảm ứng có đặc điểm là giảm rất nhanh khi mạch cacbon kéo dài.

III. SỰ PHÂN CỰC CỦA LIÊN KẾT π. HIỆU ỨNG LIÊN HỢP

1. Sự phân cực của liên kết π

Liên kết π giữa hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đồng nhất như trong phân tử $CH_2=CH_2$ thường không phân cực. Trái lại, liên kết π giữa hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử không đồng nhất lại luôn luôn phân cực về phía nguyên tử của nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn (sự phân cực của liên kết π được mô tả bằng mũi tên cong). Thí dụ : $^{\delta+}CH_2 \overset{\pi}{=} O^{\delta-}$ (σ)

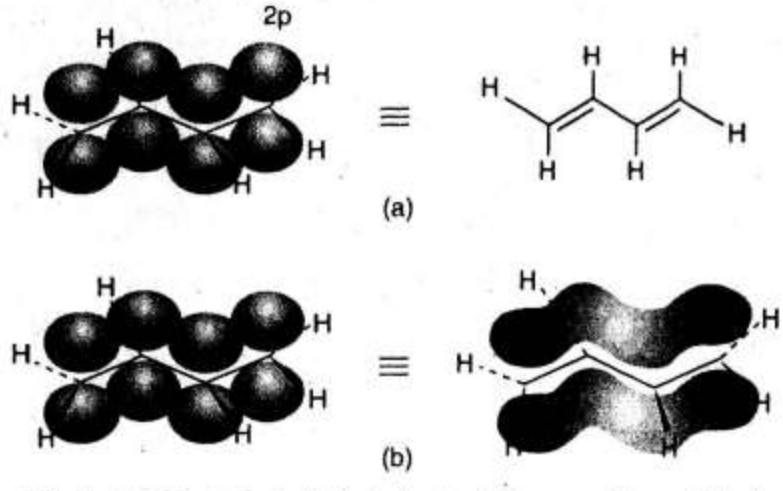
Sự phân cực như vậy cùng với sự phân cực của liên kết σ ở nối đôi cũng được đánh giá một cách định lượng bằng momen lưỡng cực điện. Thí dụ μ của một số hợp chất :

$CH_2=CH_2$ 0,0D ; $CH_2=O$ 2,27D

2. Hiệu ứng liên hợp

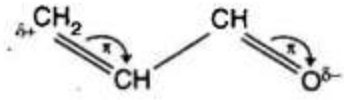
Khi trong phân tử có hai (hoặc nhiều) liên kết π ở cách nhau bằng một liên kết σ (đơn) thì các obitan *p* có thể xen phủ nhau không những tạo thành hai obitan π riêng rẽ mà còn tạo thành một obitan chung cho cả phân tử. Thí dụ

$$CH_2 \overset{\pi}{=} CH - CH \overset{\pi}{=} CH_2$$

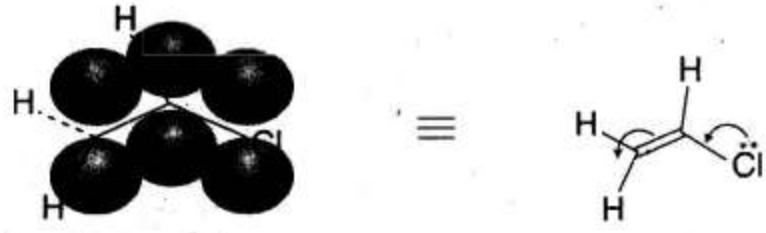


Hình I-6 Sự hình thành hai obitan π riêng rẽ (a) và obitan π chung cho toàn phân tử (b).

Hệ các liên kết π xen kẽ với liên kết σ như trên là một *hệ liên hợp*. Nếu thay thế một nhóm $=CH_2$ trong phân tử trên bằng =O thì vẫn còn hệ liên hợp song luôn luôn có sự phân cực về phía oxi (có độ âm điện lớn hơn cacbon). Sự phân cực đó được biểu thị bằng các mũi tên cong :

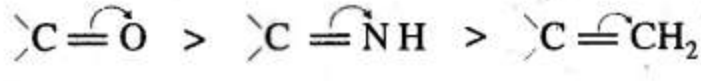


Trong trường hợp một nguyên tử có cặp electron chưa liên kết còn tự do (electron *n*) nối với một nguyên tử mang liên kết π ta cũng có hiện tượng liên hợp như trên. Sự liên hợp đó dẫn tới sự chuyển dịch electron (x. mũi tên cong). Thí dụ : $CH_2=CH-Cl$.



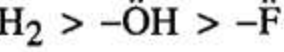
Hiện tượng phân cực trên hệ liên hợp như trên gọi là *hiệu ứng liên hợp*, được kí hiệu bằng chữ *C*. Nhóm -CH=O là nhóm gây nên hiệu ứng liên hợp bằng cách kéo electron về phía nó được coi là nhóm gây *hiệu ứng liên hợp âm (*kí hiệu *–C)*, còn nguyên tử Cl gây *hiệu ứng liên hợp* bằng cách chuyển dịch electron về phía nối đôi được coi là nhóm gây *hiệu ứng liên hợp dương* (kí hiệu *+C*).

Xét theo độ mạnh của hiệu ứng *–C* ta có :



vì trật tự độ âm điện O > N > C.

Xét theo độ mạnh của hiệu ứng *+C* ta có :

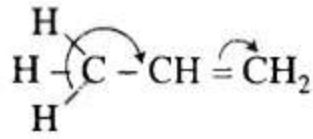


vì trật tự độ âm điện N < O < F.

Một nguyên tử hay nhóm nguyên tử có hiệu ứng liên hợp thì thường cũng có hiệu ứng cảm ứng.

Chú ý rằng : khác với hiệu ứng *I*, *hiệu ứng C ít thay đổi khi mạch liên hợp kéo dài*.

Ngoài hiệu ứng liên hợp ta còn gặp *hiệu ứng siêu liên hợp* (kí hiệu *H*). Đó là hiệu ứng đẩy electron yếu $+H$ của các liên kết C_α–H tức là C–H liên kết với nguyên tử cacbon mang liên kết π. Thí dụ :



Càng nhiều liên kết C_α-H hiệu ứng siêu liên hợp đẩy electron $+H$ càng mạnh :

$$-CH_3 \quad > \quad -CH_2CH_3 \quad > \quad -CH(CH_3)_2$$

Bên cạnh hiệu ứng siêu liên hợp đẩy electron $+H$ của các liên kết C_α–H, còn có hiệu ứng hút electron $-H$ của các liên kết C_α–F với trình tự yếu dần như sau :

$$-CF_3 \quad > \quad -CHF_2 \quad > \quad -CH_2F$$

BÀI TẬP

I-12 Cho một số công thức : $CH_2=CH-CH_2-C\equiv CH$; $CH_2=C=CH_2$; $CH_3-C\equiv N$.

a) Hãy chỉ rõ trạng thái lai hoá của nguyên tử cacbon trong mỗi trường hợp.

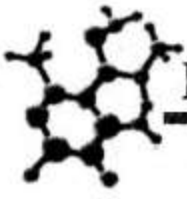
b) Vẽ các obitan π của mỗi phân tử.

I-13 Hiệu ứng cảm.ứng là gì ? Hãy sắp xếp các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử sau đây theo trình tự tăng dần hiệu ứng cảm ứng âm (hút electron) :

a) –F ; –Cl ; –Br ; –I. **b)** $-CH_2Cl$; $-CCl_3$; $-CH_2Br$; $-CH_2-CH_2-Br$. **c)** –OH ; $-NH_2$; –F.

I-14 Hiệu ứng liên hợp là gì ? Đặc tính của hiệu ứng liên hợp là gì ? Hãy cho biết dấu (âm hoặc dương) và so sánh độ mạnh về hiệu ứng liên hợp của các nhóm sau đây :

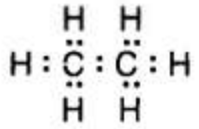
a) –F ; –Cl ; –Br ; –I **b)** $-\underset{|}{C}=O$; $-\underset{|}{C}=NCH_3$; $-NO_2$.



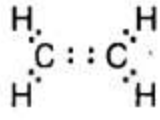
BÀI ĐỌC THÊM SỐ Ia

CẤU TRÚC LIUYT VÀ SỰ CỘNG HƯỞNG CẤU TRÚC

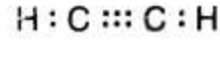
Năm 1915, Liuyt đề xuất một phương pháp biểu diễn cấu trúc phân tử còn được dùng cho đến nay, gọi là *cấu trúc Liuyt*. Cấu trúc này dựa trên lí thuyết về liên kết : một nguyên tử có thể tạo được một hay nhiều liên kết với các nguyên tử khác bằng cách góp chung electron để đạt được cấu hình electron tương tự khí hiếm gần đó. Thí dụ một số cấu trúc Liuyt :



Etan

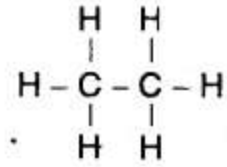


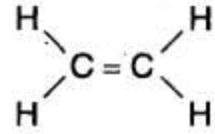
Etilen



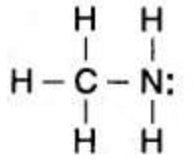
Axetilen

Mỗi cặp electron dùng chung được thay thế bằng một nét gạch làm cho việc viết công thức trở nên thuận tiện :

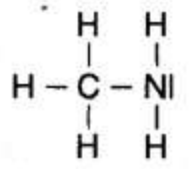


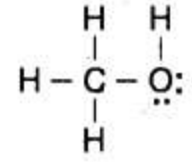


Đối với những cặp electron không liên kết, có thể dùng cặp gồm hai dấu chấm hoặc nét gạch vây quanh kí hiệu của nguyên tử. Thí dụ :

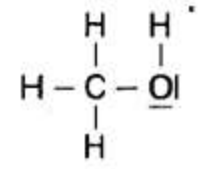


hoặc

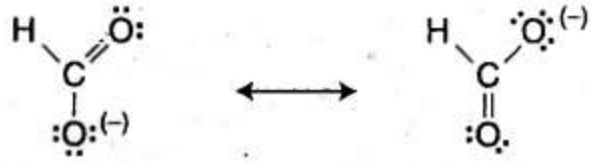




hoặc



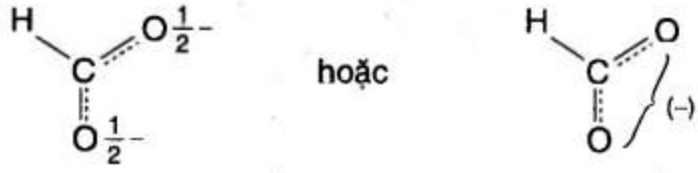
Trong hoá học hữu cơ, có nhiều hợp chất được biểu diễn có thể bằng hai hoặc nhiều cấu trúc Liuyt. Thí dụ : anion fomat $HCOO^{(-)}$ có hai cấu trúc Liuyt :



Theo *quan niệm cộng hưởng*, cấu trúc của $HCOO^{(-)}$ là trạng thái trung gian giữa hai cấu trúc trên. Sự cộng hưởng được mô tả bằng mũi tên hai chiều (↔). Mỗi cấu trúc tham gia vào sự cộng hưởng được gọi là *cấu trúc cộng hưởng*. Sự cộng hưởng làm giải toả mật độ electron và làm cho điện tích âm của $HCOO^{(-)}$ không tập trung ở một nguyên tử nhất định.

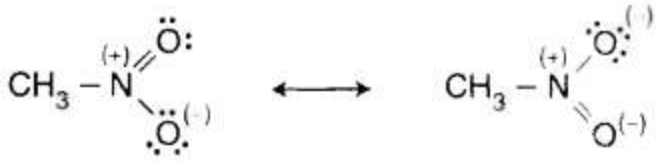
Hiện nay, để biểu diễn sự chuyển dịch các electron π và *n* làm giải toả mật độ electron, người ta có thể dùng những mũi tên cong thay vì phải dùng một tập hợp nhiều công thức cộng hưởng :

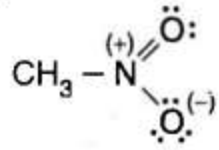
Ngoài ra, còn có thể dùng các nét gạch gián đoạn để mô tả các liên kết không toàn phần. Thí dụ :



Khi viết cấu trúc cộng hưởng, người ta phải tuân theo một số nguyên tắc nhất định gọi là những *điều kiện cộng hưởng*. Đó là :

• Sự cộng hưởng chỉ xảy ra khi có electron π, nhất là khi có sự liên hợp. Thí dụ :



• Các cấu trúc cộng hưởng của một phân tử phải có cùng cấu tạo hoá học và cùng cấu trúc hình học. Chẳng hạn $CH_3-\ddot{O}-\ddot{N}=O: \leftrightarrow CH_3-\overset{(+)}{\ddot{O}}=\ddot{N}-\ddot{O}:^{(-)}$ là cấu trúc cộng hưởng của nhau, nhưng không phải là cấu trúc cộng hưởng của 

• Đối với các cấu trúc cộng hưởng của một phân tử, số cặp electron liên kết và không liên kết phải bằng nhau, tức là không đổi khi đi từ cấu trúc này sang cấu trúc khác. Thí dụ : $\dot{C}H_2-CH=CH-\dot{C}H_2$ không phải là cấu trúc cộng hưởng của $CH_2=CH-CH=CH_2$.

Các cấu trúc tham gia vào sự cộng hưởng với mức độ khác nhau tuỳ theo độ bền của mỗi cấu trúc : độ bền càng cao, mức độ tham gia càng nhiều. Thí dụ benzen C_6H_6 có 5 cấu trúc cộng hưởng, theo tính toán thì mức độ tham gia cộng hưởng quy ra phần trăm như sau :

• Sự cộng hưởng làm cho phân tử trở nên bền hơn. Số cấu trúc cộng hưởng của một phân tử càng nhiều thì phân tử càng bền so với những phân tử tương tự mà có ít cấu trúc cộng hưởng hơn.

Khái niệm cộng hưởng các cấu trúc có ưu điểm là giải thích được nhiều hiện tượng và khả năng phản ứng. Tuy nhiên trong đại đa số trường hợp cách viết các cấu trúc cộng hưởng rất phiền toái. Cho nên nhiều người không dùng khái niệm cộng hưởng mà dùng khái niệm liên hợp.

§I-6 PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

I. PHÂN LOẠI PHẢN ỨNG HỮU CƠ

Có 3 loại chính :

1. Phản ứng thế. Thí dụ :

$$CH_3–H + Cl–Cl \rightarrow CH_3–Cl + HCl$$

$$CH_3–Cl + OH^{(-)} \rightarrow CH_3–OH + Cl^{(-)}$$

Phản ứng thế là phản ứng trong đó một nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) trong phân tử được thay thế bằng một nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) khác.

2. Phản ứng cộng. Thí dụ :

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br–CH_2–CH_2–Br$$

$$CH_2=O + H_2 \longrightarrow CH_3–OH$$

Phản ứng cộng là phản ứng trong đó hai phân tử kết hợp với nhau tạo thành một phân tử chất mới.

3. Phản ứng tách. Thí dụ :

$$H–CH_2–CH_2–OH \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$$

Phản ứng tách là phản ứng làm cho hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi một phân tử mà không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế.

Nếu một phản ứng hữu cơ cụ thể ở trên làm thay đổi số oxi hoá ta có thể gọi đó là *phản ứng oxi hoá-khử*. Thí dụ $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ là một phản ứng *thế*, song đồng thời cũng là một phản ứng *oxi hoá-khử*, vì $Cl^0 \rightarrow Cl^{-1}$ và $C^{-4} \rightarrow C^{-2}$.

Ngoài ra, trong một phản ứng *thế* (hay *tách*, hay *cộng*) có thể xảy ra *sự chuyển vị*, làm đổi chỗ một nguyên tử hay nhóm nguyên tử... nào đó sinh ra sản phẩm đồng phân khác với bình thường gọi là *sản phẩm chuyển vị*. Thí dụ :

$$(CH_3)_3CCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \begin{cases} (CH_3)_2CClCH_2CH_3 \\ \text{(sản phẩm thế có chuyển vị)} \\ (CH_3)_3CCH_2Cl \\ \text{(sản phẩm thế bình thường)} \end{cases}$$

II. CÁC KIỂU PHÂN CẮT LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ VÀ CÁC TIỂU PHÂN TRUNG GIAN KÉM BỀN CỦA PHẢN ỨNG

1. Phân cắt đồng li

Trong phản ứng hoá học liên kết cộng hoá trị C–X có thể bị phân cắt sao cho mỗi nguyên tử liên kết sau khi bị đứt ra vẫn còn giữ được một electron. Đó là sự phân cắt *đồng li*. Thí dụ :

Phân tử metan | Nguyên tử clo | Gốc tự do metyl

$\dot{C}H_3$ có chứa một electron độc thân tự do nên được gọi là ***gốc tự do*** metyl. Ngoài $\dot{C}H_3$ ta còn biết nhiều gốc tự do khác như $CH_3-\dot{C}H_2$, $(CH_3)_2\dot{C}H$, $Cl_3\dot{C}$, v.v... Các gốc tự do thường rất kém bền, chỉ tồn tại trong khoảng thời gian rất ngắn (thí dụ $\dot{C}H_3$ chỉ tồn tại trong vài phần nghìn giây). Tuy vậy mức độ bền của các gốc tự do có khác nhau. Thí dụ :

$$\dot{C}H_3 < \dot{C}H_2-CH_3 < \dot{C}H(CH_3)_2 < \dot{C}(CH_3)_3$$

Cần phân biệt các gốc tự do của hiđrocacbon như $\dot{C}H_3$, $\dot{C}H_2CH_3$, v.v... với gốc hay nhóm hiđrocacbon hoá trị một như CH_3-, CH_3CH_2-, v.v... là những nhóm nguyên tử hoá trị một đang liên kết với nguyên tử khác trong phân tử.

2. Phân cắt dị li

Trong phản ứng hoá học liên kết C–X có thể bị phân cắt về một phía nào đó sao cho cặp electron liên kết thuộc hẳn về một trong hai nguyên tử vốn liên kết với nhau (C hoặc X). Đó là những sự phân cắt *dị li*.

• *Sự phân cắt ở phía nguyên tử C* sẽ sinh ra một ion dương mà điện tích tập trung chủ yếu ở nguyên tử cacbon nên ta gọi là ***cacbocation***. Thí dụ :

Isopropyl bromua | Cation isopropyl

Cacbocation cũng không bền, song độ bền tương đối của chúng có khác nhau : càng nhiều liên kết C_α–H, độ bền càng tăng. Thí dụ :

$$\overset{(+)}{C}H_3 < \overset{(+)}{C}H_2-CH_3 < \overset{(+)}{C}H(CH_3)_2 < \overset{(+)}{C}(CH_3)_3$$

• *Sự phân cắt ở phía nguyên tử X* sẽ tạo thành một ion âm không bền mà điện tích tập trung ở nguyên tử cacbon nên ta gọi là ***cacbanion***. Thí dụ $Cl_3C^{(-)}$, $F_3C^{(-)}$, v.v...

Gốc tự do, cacbocation và cacbanion là những sản phẩm trung gian rất hay gặp trong các phản ứng hữu cơ.

III. CHẤT ELECTROPHIN VÀ CHẤT NUCLEOPHIN

Trong một phản ứng mà liên kết cộng hoá trị bị phân cắt dị li (gọi là *phản ứng dị li*), các tiểu phân hoá học tương tác với nhau nhờ ái lực của chúng đối với electron hoặc đối với hạt nhân nguyên tử.

• Loại tiểu phân có ái lực đối với electron được gọi là *chất electrophin*. Đó là những ion dương như cacbocation, $H_3O^{(+)}$, $\overset{(+)}{N}O_2$, $\overset{(+)}{Br}$,... hoặc những phân tử có chứa nguyên tử thiếu hụt electron do sự phân cực mạnh của các liên kết như SO_3, ICl, v.v...

• Loại tiểu phân có ái lực đối với hạt nhân nguyên tử được gọi là *chất nucleophin*. Đó là những ion âm như cacbanion, $HO^{(-)}$, $CH_3CH_2O^{(-)}$, $I^{(-)}$, v.v... hoặc những phân tử có cặp electron chưa liên kết dễ nhường đi, như $\ddot{N}H_3$, $H_2\ddot{O}$, $CH_3CH_2\ddot{O}H$, v.v...

IV - TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ NĂNG LƯỢNG HOẠT HOÁ

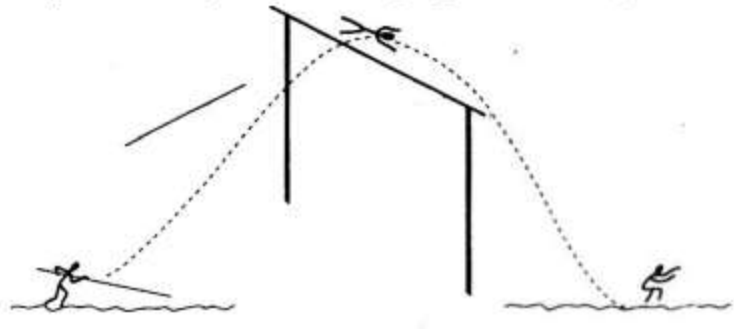
Tốc độ v của một phản ứng hoá học là tốc độ giảm lượng chất phản ứng theo thời gian để tạo ra sản phẩm. Thí dụ nếu có phương trình phản ứng :

$$mA + nB + ... \rightarrow m'C + n'D + ...$$

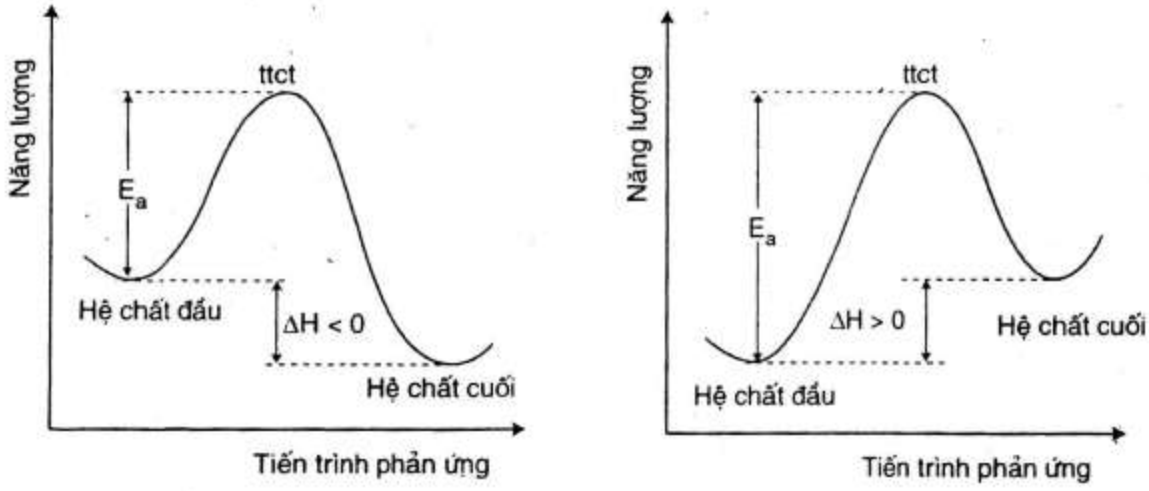
thì $v = -d[A]/dt = k[A]^m[B]^n$... ; ở đây A, B ... là các chất phản ứng, k là hằng số tốc độ phản ứng.

Tốc độ phản ứng phụ thuộc nhiều yếu tố như nồng độ, nhiệt độ, chất xúc tác. .. và có liên quan chặt chẽ với một đại lượng gọi là *năng lượng hoạt hoá*.

Trong hoá học hữu cơ hầu như mọi phản ứng hoá học chỉ có thể bắt đầu và tiếp diễn khi hệ các chất phản ứng va chạm nhau sao cho đạt được một mức năng lượng tối thiểu nào đó. Ta có thể hình dung hiện tượng này như động tác nhảy sào của một vận động viên. Muốn nhảy được qua xà ngang, người đó phải dùng sức đẩy sào để vượt lên trên xà ngang, sau đó thì tự rơi xuống bên kia xà :



Tương tự như vậy, trong một phản ứng hoá học hệ các chất phản ứng phải đạt được năng lượng tối thiểu E_a nào đó (có khi chỉ cần nhiệt năng ở nhiệt độ phòng hay thấp hơn nữa) để đạt tới một trạng thái ở một cực đại về năng lượng gọi là *trạng thái chuyển tiếp* (ttct). E_a được gọi là *năng lượng hoạt hoá*.



a) Phản ứng tỏa nhiệt b) Phản ứng thu nhiệt

Hình I-7 Giản đồ năng lượng của phản ứng.

Nếu E_a lớn, chỉ có một số ít tiểu phân hoá học (phân tử, ion...) có đủ năng lượng để phản ứng, nên tốc độ phản ứng nhỏ. Ngược lại, nếu E_a nhỏ, phản ứng sẽ diễn ra với tốc độ lớn. Vai trò của các chất xúc tác là làm giảm E_a (nhờ tạo ra phức chất hoạt động hoặc sản phẩm trung gian) do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

Giữa năng lượng hoạt hoá E_a, nhiệt độ tuyệt đối T và hằng số tốc độ k có mối liên hệ sau đây (thường gọi là phương trình Areniuyt) :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Ở đây A là tần số va chạm, R là hằng số khí, e là cơ số của logarit tự nhiên.

V. KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Một phương trình hoá học thông thường chỉ trình bầy các chất đầu và các chất cuối của phản ứng, mà không nêu rõ quá trình hoá học được thực hiện một cách tỉ mỉ như thế nào, qua những bước trung gian ra sao,... tức là không cho biết *cơ chế* của phản ứng. Thí dụ :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{as} CH_3 - Cl + HCl$$

Phương trình phản ứng này chỉ cho biết các chất đầu là CH_4 và Cl_2, các chất cuối là CH_3Cl và HCl, mà thực ra để tạo ra sản phẩm phải có các bước sau đây (gọi là "cơ chế phản ứng") :

$$Cl-Cl \xrightarrow{as} 2Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow HCl + \dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + Cl-Cl \longrightarrow CH_3-Cl + Cl^{\bullet}$$

. . . . . .

Sau đó $Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$

$$Cl^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3-Cl$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3-CH_3$$

Vậy *cơ chế phản ứng là toàn bộ các bước xảy ra nối tiếp nhau để dẫn tới sản phẩm*, hay là *con đường chi tiết mà hệ các chất phải đi qua để tạo ra sản phẩm*.

Tùy theo kiểu phân cắt liên kết cộng hoá trị và cách hình thành liên kết mới trong phản ứng, người ta phân biệt : phản ứng đồng li và phản ứng dị li.

Trong các *phản ứng đồng li*, thường sinh ra sản phẩm trung gian là gốc tự do, cho nên người ta nói đó là những phản ứng theo *cơ chế gốc tự do*. Thí dụ : phản ứng thế giữa CH_4 và Cl_2 ở trên sinh ra gốc $CH_3^{\bullet}$ trung gian nên ta gọi là *phản ứng thế gốc tự do*.

Trong các *phản ứng dị li*, có khi tạo ra sản phẩm trung gian là cacbocation hoặc cacbanion, có khi không ; song liên kết mới hình thành là do cặp electron của chất phản ứng hoặc tác nhân đem lại chứ không phải bằng cách góp chung electron. Nếu tác nhân phản ứng (thường là phân tử hoặc ion vô cơ) là chất nucleophin, ta nói là phản ứng theo *cơ chế nucleophin*. Thí dụ :

$$(CH_3)_2\overset{\delta^+}{C}H \rightarrow \overset{\delta^-}{Br} \longrightarrow (CH_3)_2\overset{(+)}{C}H + Br^{(-)}$$

$$(CH_3)_2CH^{(+)} + \underset{\text{(nucleophin)}}{OH^{(-)}} \longrightarrow (CH_3)_2CH-OH$$

Đây là một phản ứng *thế nucleophin*.

Trái lại, nếu tác nhân phản ứng (cũng thường là phân tử hoặc ion vô cơ) là chất electrophin ta nói là phản ứng theo *cơ chế electrophin*. Thí dụ :

$$C_6H_6 + Br^{(+)} \longrightarrow C_6H_5^{(+)}\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ Br\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5Br + H^{(+)}$$

là một phản ứng *thế electrophin*.

BÀI TẬP

I-15 Nêu định nghĩa và cho thí dụ minh hoạ về : phản ứng thế, phản ứng tách, phản ứng cộng, phản ứng oxi hoá-khử, cacbocation, cacbanion, gốc tự do.

I-16 Hãy sắp xếp mỗi phản ứng sau đây vào loại phản ứng thích hợp (nêu ở câu trên) :

a) $CH{\equiv}CH + 2H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$

b) $CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl + HCl$

c) $CH_3{-}CH_2{-}Cl + NaOH \xrightarrow{\text{nước}} CH_3{-}CH_2{-}OH + NaCl$

d) $CH_3{-}CH_2{-}Cl + NaOH \xrightarrow{\text{rượu}} CH_2{=}CH_2 + NaCl + H_2O$

e) $CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Br$

g) $CH_2{=}O + HC{\equiv}N \longrightarrow HOCH_2{-}C{\equiv}N$

I-17 Cho các sơ đồ cơ chế phản ứng :

a) $CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^{(+)}} CH_3{-}\overset{(+)}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{Cl^{(-)}} CH_3{-}CHCl{-}CH_3$

b) $CH_3{-}CH{=}O \xrightarrow{CN^{(-)}} CH_3{-}CH\begin{matrix}\diagup C{\equiv}N \\ \diagdown O^{(-)}\end{matrix} \xrightarrow{H^{(+)}} CH_3{-}CH\begin{matrix}\diagup C{\equiv}N \\ \diagdown OH\end{matrix}$

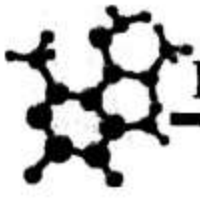
c) $Cl{-}Cl \xrightarrow{as} 2Cl^{\bullet}$

$Cl^{\bullet} + CH_3{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H_2 + HCl$

$CH_3{-}\dot{C}H_2 + Cl{-}Cl \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl + Cl^{\bullet}$

v.v....

Hãy nêu tên cơ chế của từng phản ứng.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ Ib

KHÁI NIỆM VỀ MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHẢO SÁT HỢP CHẤT HỮU CƠ

Hoá học hữu cơ hiện nay đang sử dụng ngày càng rộng rãi các phương pháp vật lí để phân tích và khảo sát cấu trúc chất hữu cơ. Những phương pháp này có nhiều ưu điểm :

- Có khả năng cung cấp những thông tin phong phú và chính xác về cấu trúc phân tử ;
- Có thể phân tích định tính và cả định lượng trong nhiều trường hợp ;
- Chỉ tốn lượng rất nhỏ chất mẫu và nhiều khi còn thu hồi được chất mẫu ;

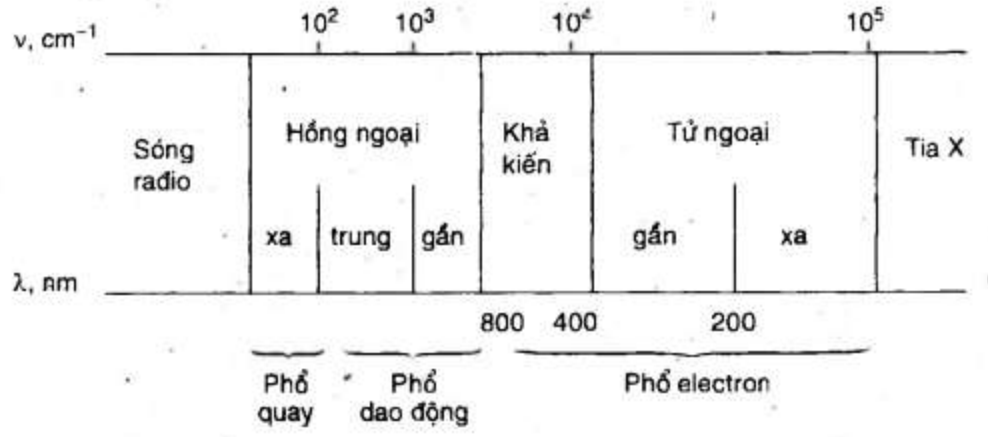
– Cho kết quả rất mau lẹ ;

– Có thể ghi được kết quả nhờ các thiết bị tự động hoá ; v.v...

Ngoài những phương pháp xác định các hằng số vật lí thông thường, như nhiệt độ nóng chảy (t_{nc}), nhiệt độ sôi (t_s), chiết suất (n), độ quay cực (α), momen lưỡng cực (μ),... và những phương pháp mà thiết bị chưa được phổ biến rộng rãi ở ta như phân tích tia X, ... người ta hay sử dụng tổ hợp các phương pháp phổ electron, phổ dao động, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối lượng.

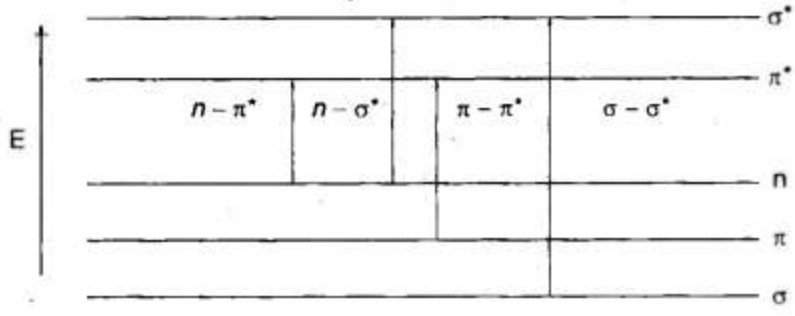
1. Khái niệm về quang phổ điện từ

Khi cho các bức xạ điện từ (các tia hồng ngoại, tử ngoại, khả kiến,...) đi qua chất hữu cơ sẽ xảy ra sự hấp thụ một phần hay toàn phần các tia đó, tuỳ theo năng lượng bức xạ và cấu trúc hợp chất hữu cơ. Năng lượng được hấp thụ có thể kích thích sự chuyển năng lượng electron từ mức thấp lên mức cao (phổ electron) và cũng có thể gây nên sự dao động (phổ dao động) và sự quay (phổ quay) của các nguyên tử và nhóm nguyên tử. Sau đây là một số vùng phổ với bước sóng λ (nm) và số sóng ν (cm^{-1}) tương ứng :



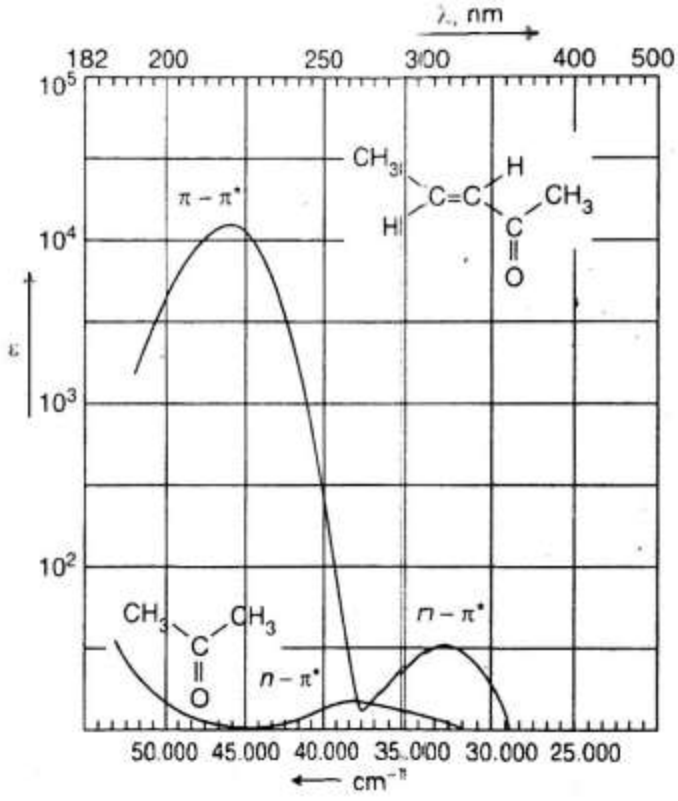
2. Phương pháp phổ electron

Phổ electron (tử ngoại và khả kiến) có nguồn gốc là sự chuyển mức năng lượng electron từ trạng thái liên kết lên trạng thái phản liên kết hay là trạng thái kích thích (trạng thái này được kí hiệu bằng dấu * ghi ở góc trên của kí hiệu electron) :



Phổ electron được đặc trưng bằng hai đại lượng chính : vị trí của cực đại hấp thụ (λ_{max}, nm) và cường độ hấp thụ (ε) ; những đại lượng này thường được thể hiện trên một đường cong hấp thụ (x. Hình I-8).

Sự kích thích các electron σ rất khó khăn, đòi hỏi năng lượng cao nên chỉ xuất hiện cực đại ở vùng tử ngoại xa với λ_{max} rất nhỏ (< 200nm) và xác suất rất thấp (ε rất nhỏ). Trong khi đó, các electron π dễ kích thích hơn nhiều nên thường biểu hiện ở vùng tử ngoại gần (200–400nm) hoặc vùng khả kiến (400–750nm) với ε rất lớn. Còn các chuyển mức n–π^* tuy có λ_{max} không nhỏ, song ε lại rất nhỏ. Những hệ liên hợp với nhiều nối đôi đều có λ_{max} lớn và ε cũng lớn. Thí dụ λ_{max}(nm)/ε của một số hiđrocacbon không no : $CH_2=CH_2$ 180nm/10.000 ; $CH_2=CHCH=CH_2$ 217nm/21000 ; $CH_2=CHCH=CHCH=CH_2$ 258nm/35000.

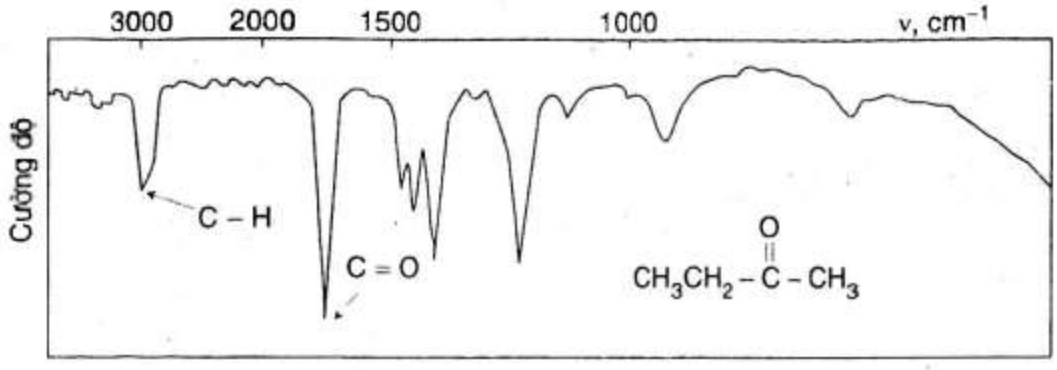


Hình I-8. **Đường cong hấp thụ của axeton và pent-3-en-2-on.**

3. Phương pháp phổ hồng ngoại

Vùng hồng ngoại được khảo sát bằng các máy thông thường từ số sóng hay tần số 500cm^{-1} đến 5000cm^{-1}.

Phổ hồng ngoại của một chất được ghi một cách tự động dưới dạng một giản đồ, tại đó có các dải hấp thụ (các cực đại) ứng với những dao động đặc trưng của một nhóm nguyên tử hay một liên kết nhất định (x. Hình I-9).



Hình I-9 Phổ hồng ngoại của butan-2-on.

Sau đây là giá trị tần số dao động đặc trưng của một số liên kết :

C–H ankan .... 2960÷2850cm^{-1}

C–H anken ..... 3050 ÷ 3020 cm^{-1}

C–H aren ..... 3100÷3000 cm^{-1}

C–H ankin ..... ~3300 cm^{-1}

C≡C ankin ..... 2260÷2220 cm^{-1}

C=C anken ..... 1680÷1620 cm^{-1}

C=C aren ..... 1600 ÷ 1450 cm^{-1}

C=O xeton no..... 1740÷1700cm^{-1}

C=O xeton không no..... 1685 ÷ 1665 cm^{-1}

O–H ancol

không lk hiđro..... 3650÷3590 cm^{-1}

có lk hiđro ..... 3590÷3200 cm^{-1} (rộng)

O–H axit ..... 3000÷2500 cm^{-1} (rộng)

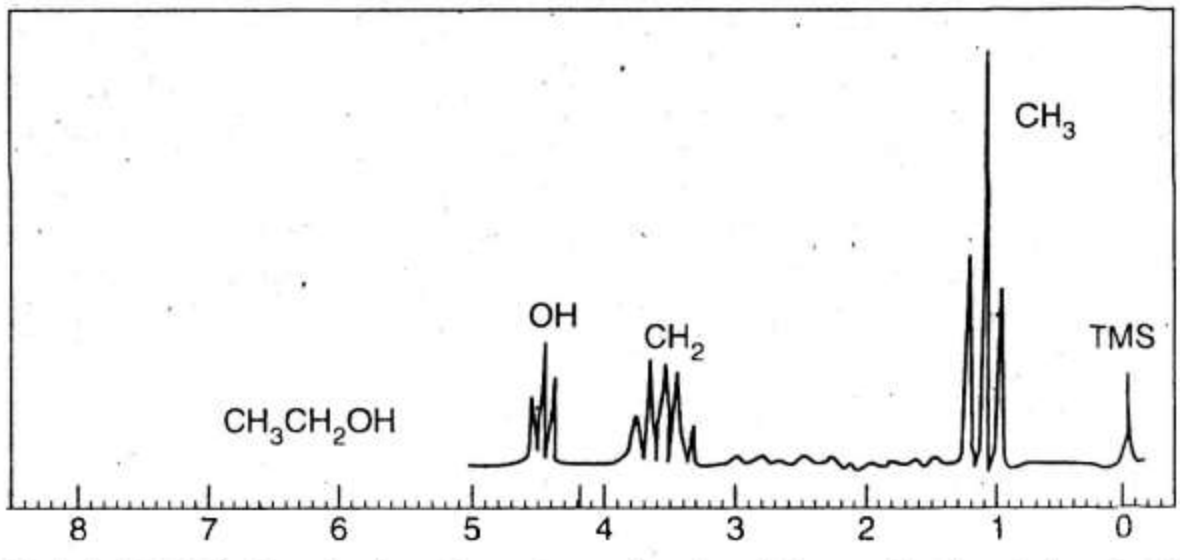
N–H amin ..... 3600÷3200 cm^{-1}

Căn cứ vào phổ đồ hồng ngoại do máy tự ghi, đối chiếu với các dao động đặc trưng của các liên kết, ta có thể nhận ra sự có mặt các liên kết trong phân tử.

4. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Hạt nhân của nguyên tử ^{1}H và một số nguyên tử khác như ^{13}C, ^{19}F... có momen từ. Nếu đặt proton chẳng hạn trong từ trường không đổi thì momen từ của nó có thể định hướng cùng chiều hay ngược chiều với từ trường. Đó là vì spin hạt nhân có tính chất lượng tử với các số lượng tử +1/2 và −1/2.

Để chuyển proton từ trạng thái năng lượng thấp lên trạng thái năng lượng cao cần cung cấp cho proton năng lượng $\Delta E = \gamma h H_0/2\pi$, trong đó γ và h là những hằng số, H_0 là cường độ từ trường ngoài.



Hình I-10 Phổ cộng hưởng từ proton của etanol trong d_6-đimetylsunfoxit.

Trong phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân cũng như các phương pháp phổ khác dựa trên sự hấp thụ các tia điện từ ta có biểu thức $\Delta E = h\nu$, từ đó suy ra $\nu = \gamma H/2\pi$.

Để nhận được tín hiệu hấp thụ cộng hưởng từ hạt nhân người ta giữ cho ν không đổi và biến thiên H, nhờ thế nhận được đường cong hấp thụ, từ đó thu được

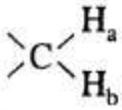
những đại lượng cơ bản của phổ cộng hưởng từ hạt nhân là độ *chuyển dịch hoá học* δ (ppm trong tiếng Anh, hay pt trong tiếng Việt nghĩa là phần triệu) và *hằng số tương tác spin-spin J* (Hz). Trên hình I-10 ghi phổ cộng hưởng từ proton của etanol.

Độ chuyển dịch hoá học δ được xác định bằng quãng cách giữa tín hiệu của nhóm những hạt nhân được khảo sát và tín hiệu của chất làm chuẩn (thường dùng $(CH_3)_4Si$ tetrametylsilan viết tắt TMS), là đại lượng có tính đặc trưng. Thí dụ δ (ppm hay pt) của proton trong một số nhóm của phân tử hữu cơ như sau :

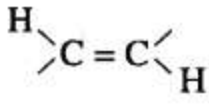
$R\text{-}CH_3$	0,8 ÷ 1,0	ArH	6,5 ÷ 8,5
$R\text{–}CH_2\text{–}R$	1,2 ÷ 1,4	ROH	0,5 ÷ 5,0
R_3CH	1,4 ÷ 1,6	ArOH	4,5 ÷ 8,0
$RC{\equiv}CH$	2,0 ÷ 3,0	RCH=O	9,0 ÷ 10,0
$R_2C{=}CH_2$	4,5 ÷ 6,5	RCOOH	10,5 ÷ 12,0

Dựa vào δ ta biết được loại proton nào có mặt trong chất được khảo sát.

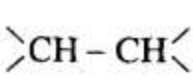
Hằng số tương tác spin-spin J được xác định bằng những quãng cách giữa các vạch kề nhau của một tập hợp, nó đặc trưng cho tương tác giữa những hạt nhân của dạng proton hoặc hạt nhân khác nhau. Thí dụ J (Hz) của một số đôi proton :



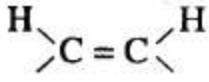
12 ÷ 15



12 ÷ 18



6 ÷ 8



7 ÷ 12

Từ trị số J thu được ta có thể rút ra kết luận về vị trí tương đối của các hạt nhân có tương tác với nhau.

Hiện nay, bên cạnh phổ cộng hưởng từ proton (phổ ^1H-NMR) người ta thường khảo sát song song phổ cộng hưởng từ ^{13}C (phổ ^{13}C-NMR) cùng với các kĩ thuật hiện đại của phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều.

Chương II

HIĐROCACBON NO

Hiđrocacbon là loại hợp chất chỉ chứa cacbon và hiđro.

Hiđrocacbon no là loại hiđrocacbon chỉ có các liên kết đơn σ trong phân tử, mỗi nguyên tử cacbon được bão hoà bằng liên kết cộng hoá trị với 4 nguyên tử khác.

Có hai loại hiđrocacbon no :

• *Ankan* (hay *parafin*) là những hiđrocacbon no mạch hở. Ankan đơn giản nhất là CH_4, nó hợp với các ankan khác như C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, v.v... thành một dãy đồng đẳng có công thức chung C_nH_{2n+2}, trong đó $n \geq 1$.

• *Xicloankan* là những hiđrocacbon no mạch vòng, có công thức chung (loại đơn vòng) C_nH_{2n} với $n \geq 3$. Thí dụ : C_3H_6 hay $(CH_2)_3$; C_6H_{12} hay $(CH_2)_6$.

Ta có thể coi phân tử hiđrocacbon no như được cấu thành bởi một nguyên tử H và một nhóm nguyên tử gồm C và H gọi là *nhóm* hay *gốc hiđrocacbon*. Thí dụ CH_4 hay CH_3–H do H liên kết với gốc CH_3 ; C_2H_6 hay C_2H_5–H là do nguyên tử H liên kết với gốc C_2H_5. Những gốc này có hoá trị một, nên ta thường viết CH_3-, C_2H_5-.

Gốc (nhóm) hiđrocacbon là phần còn lại của phân tử hiđrocacbon sau khi bớt đi một số nguyên tử hiđro nhưng vẫn đang tồn tại trong phân tử ở trạng thái liên kết và không mang electron tự do như gốc tự do (tồn tại độc lập và có electron tự do).

Tên của các gốc hiđrocacbon hoá trị một ứng với ankan là *ankyl*, ứng với xicloankan là *xicloankyl*.

§II-1 ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP VÀ CẤU DẠNG CỦA ANKAN

I. ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO

Ba chất đầu dãy đồng đẳng CH_4, $CH_3–CH_3$ và $CH_3–CH_2–CH_3$ không có đồng phân. Từ C_4H_{10} trở đi có đồng phân về mạch cacbon (mạch không nhánh và mạch có nhánh). Thí dụ :

C_4H_{10} : $CH_3–CH_2–CH_3–CH_3$ $\qquad$ $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_3$

C_5H_{12} : $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$

$CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3$ $\qquad$ $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}–CH_3$

Số nguyên tử cacbon (n) trong phân tử ankan (C_nH_{2n+2}) càng lớn thì số đồng phân cấu tạo (k) càng tăng nhanh. Thí dụ :

n	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
k	1	2	3	5	9	18	35	75	4.347	366.319

II. DANH PHÁP

Cách gọi tên các ankan theo danh pháp thay thế của IUPAC gồm những điểm chính sau đây :

1. Đối với các *ankan mạch không nhánh*, bốn chất đầu có tên nửa hệ thống lần lượt là metan, etan, propan và butan. Tên của các ankan cao hơn gồm hai phần : *phần nền* để chỉ số lượng cacbon trong mạch, và một *hậu tố* (suffix) đặc trưng cho hiđrocacbon no là **-an** (x. Bảng II-1). Thí dụ :

C_5H_{12} : pent(a) + an = pentan ;

C_6H_{14} : hex(a) + an = hexan ;

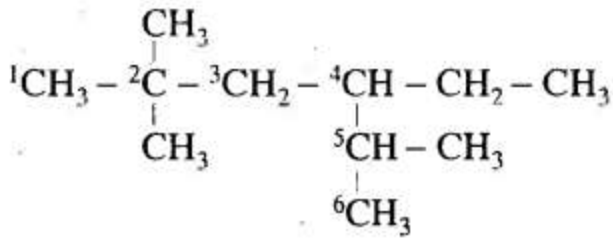
$C_{12}H_{26}$: đođec(a) + an = đođecan

Tên của *gốc hiđrocacbon no hoá trị một có mạch không nhánh* dựa theo tên của hiđrocacbon tương ứng chỉ đổi **-an** thành **-yl**. Thí dụ :

$CH_3–CH_2–$ etyl ; $CH_3–CH_2–CH_2–$ propyl ;

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–$ pentyl ;

2. Để gọi tên các *ankan có mạch nhánh*, chẳng hạn



(A)

cần thực hiện các bước sau đây :

• Xác định mạch chính (và cũng là hiđrua nền); đó là mạch cacbon dài nhất và khi cần chọn lựa mạch có nhiều nhánh hơn. Trong thí dụ trên mạch chính là hexan. Tên của mạch chính sẽ được đặt ở phần cuối của tên hiđrocacbon.

• Tìm các mạch nhánh và gọi tên chúng. Nếu có nhiều mạch nhánh giống nhau thì có thể dùng thêm các tiền tố chỉ độ bội như *đi-*, *tri-*, *tetra-*,... Trong thí dụ trên chỉ có một nhánh etyl và ba nhánh metyl (nên có thể gọi tên trimetyl).

• Đánh số (bằng chữ số Ả Rập) các nguyên tử cacbon trên mạch chính, xuất phát từ đầu nào gần mạch nhánh để cho chỉ số về vị trí là nhỏ nhất (xem thí dụ ở trên). Nếu có nhiều nhánh mà cách đánh số khác nhau dẫn tới hai bộ chỉ số khác nhau thì chọn bộ nào có chỉ số nhỏ hơn trong lần gặp đầu tiên (cho dù tổng số các chỉ số là lớn hơn). Thí dụ :

Đánh số đúng là 2,7,8, không đúng là 3,4,9.

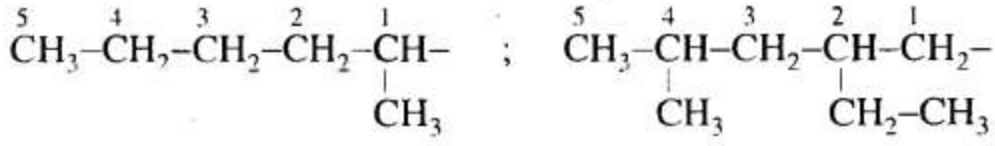
• Gọi tên hiđrocacbon bằng cách trước hết nêu tên các nhánh theo thứ tự chữ cái của tên nhánh (không theo thứ tự chữ cái của các tiền tố như *đi-*, *tri-*, *sec-*, *tert-*, v.v...), sau đó đến tên của hiđrua nền.

Đứng trước tên mỗi nhóm (gốc) hiđrocacbon là con số chỉ vị trí của nhánh hay gốc đó và ngăn cách bằng một gạch nối. Nếu có nhiều số liên tiếp thì các số đó được ngăn cách nhau bằng dấu phẩy.

Như vậy, tên của hiđrocacbon **A** trên là : 4-etyl-2,2,5-trimetylhexan.

Chú ý rằng IUPAC vẫn cho dùng các tên : isobutan $(CH_3)_2CH–CH_3$, isopentan $(CH_3)_2CH–CH_2CH_3$, (những ankan này đều có nhóm $(CH_3)_2CH–$ nối với một nhóm khác không có nhánh) và neopentan $(CH_3)_3C–CH_3$ (có chứa nguyên tử cacbon bậc bốn).

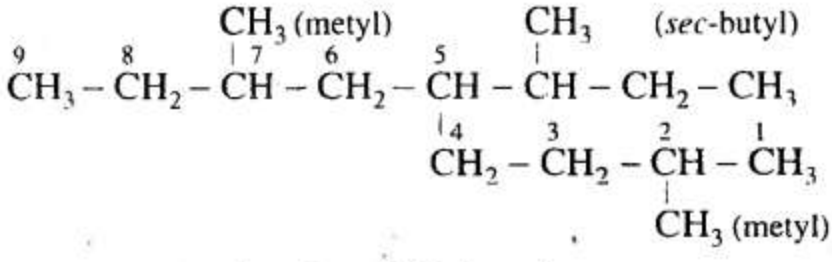
3. Để gọi tên các *nhóm (gốc) hoá trị một có nhánh* người ta chọn mạch dài nhất có chứa hoá trị tự do làm mạch chính cho nhóm (gốc), rồi đánh số xuất phát từ nguyên tử có hoá trị tự do. Tiếp theo gọi tên các mạch nhánh của nhóm đó theo trình tự chữ cái, kèm theo số chỉ vị trí của các mạch nhánh đó rồi đến tên nhóm chứa mạch chính. Thí dụ :



1-Metylpentyl

2-Etyl-4-metylpentyl

Chú ý rằng IUPAC vẫn lưu dùng các tên nửa hệ thống sau đây : isopropyl $(CH_3)_2CH–$; isobutyl $(CH_3)_2CH–CH_2–$; *sec*-butyl $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H–$; *tert*-butyl $(CH_3)_3C–$; neopentyl $(CH_3)_3C–CH_2–$, v.v... Thí dụ một ankan có nhánh phức tạp :



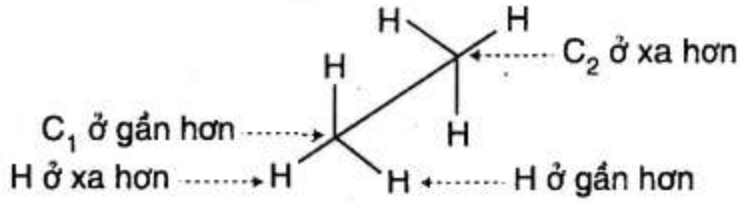
5-*sec*-Butyl-2,7-đimetylnonan

III. CẤU DẠNG

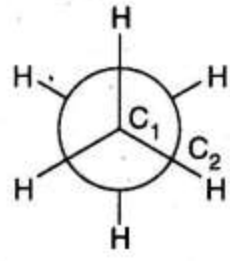
Cấu dạng là những dạng cấu trúc không gian sinh ra khi ta cho một nguyên tử cacbon trong phân tử xoay xung quanh trục liên kết đơn giữa nó với nguyên tử cacbon khác. Để biểu diễn cấu dạng người ta thường dùng *công thức phối cảnh* với các nét gạch liền hoặc *công thức Niumen.*

Trong *công thức phối cảnh,* phân tử được nhìn chếch từ bên phải, nguyên tử C được hình dung ở giao điểm của các liên kết, còn chính liên kết C–C được mô tả bằng một đường chéo từ trái sang phải và được coi như xa dần người

quan sát. Tại mỗi nguyên tử cacbon, ngoài liên kết C–C (đường chéo), liên kết bên phải là hướng về gần người quan sát, liên kết bên trái hướng ra xa, còn liên kết thẳng đứng nằm trên mặt phẳng ở giữa. Thí dụ CH_3–CH_3 :



Để biểu diễn cấu trúc bằng *công thức Niumen*, phân tử được nhìn theo dọc trục liên kết giữa hai nguyên tử C trung tâm. Chẳng hạn, khi nhìn phân tử theo trục C_1–C_2 ta thấy C_1 ở gần người quan sát có 3 liên kết C–H tạo nên những góc 120° (trên mặt phẳng giấy) ; nguyên tử C_2 (bị che khuất bởi C_1) cũng có 3 liên kết C–H coi như xuất phát từ tâm vòng tròn nhưng chỉ ló ra từ chu vi. Thí dụ :

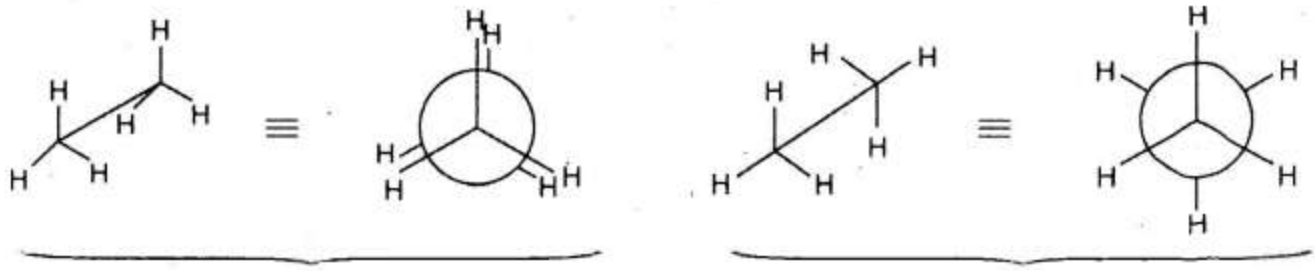


1. Cấu dạng của etan

Liên kết C–C trong phân tử etan được hình thành do sự xen phủ trục các obitan sp^3, cho nên mỗi nhóm CH_3 có thể xoay xung quanh trục liên kết đó tạo nên vô vàn dạng hình học khác nhau gọi là những cấu dạng. Có hai cấu dạng đặc trưng :

Một là, cấu dạng có các nguyên tử H tại hai C khác nhau bị che khuất nhau từng cặp một, được gọi là *dạng che khuất* ; dạng này *rất không bền* vì các nguyên tử H che khuất nhau sẽ đẩy nhau.

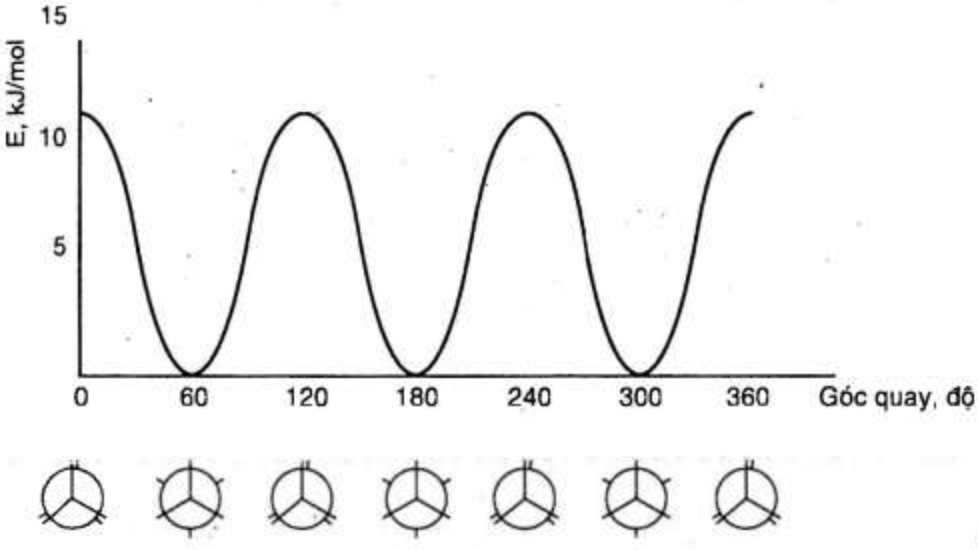
Hai là, cấu dạng có các nguyên tử H như nói trên ở vị trí xen đều nhau, được gọi là *dạng xen kẽ* ; đây là *dạng bền*.



Dạng che khuất

Dạng xen kẽ

Etan tồn tại ở dạng bền tức là dạng xen kẽ. Sự chuyển hoá giữa các dạng bền và không bền được mô tả bằng giản đồ trên Hình II-1.

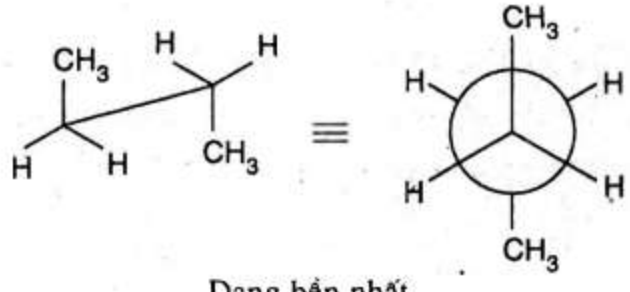


Hình II-1 Sự biến thiên thế năng và các cấu dạng của etan khi xoay nguyên tử C quanh trục C–C.

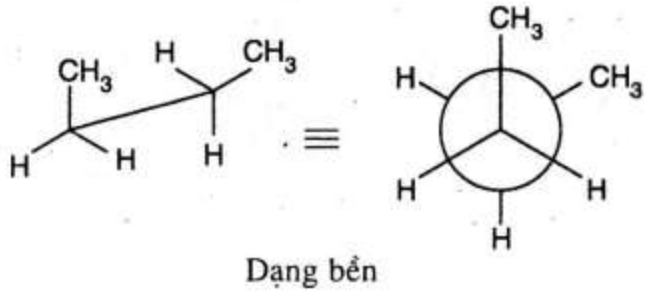
2. Butan

Nếu ta nhìn phân tử butan theo dọc trục liên kết cacbon số 2 và số 3 ta cũng có thể thấy vô vàn cấu dạng khác nhau, trong số đó có hai cấu dạng xen kẽ (bền) và hai cấu dạng che khuất (không bền).

Các cấu dạng xen kẽ gồm có dạng *anti* (dạng bền nhất) và dạng *syn* (dạng bền) :

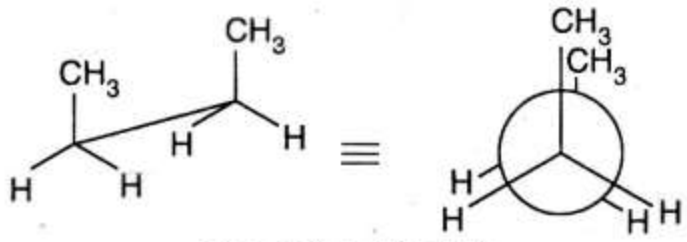


Dạng bền nhất

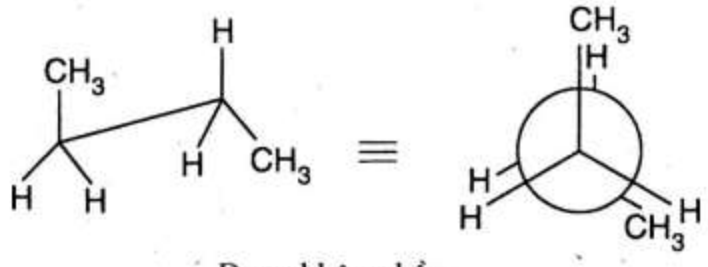


Dạng bền

Các cấu dạng che khuất bao gồm dạng *che khuất toàn phần* (dạng không bền nhất) và dạng *che khuất không toàn phần* (dạng không bền) :



Dạng không bền nhất



Dạng không bền

Các cấu dạng dù bền cũng luôn luôn chuyển hoá lẫn nhau, không thể phân lập từng cấu dạng được.

BÀI TẬP

II-1 Viết công thức cấu tạo, gọi tên và đánh số bậc của mỗi nguyên tử cacbon cho các đồng phân ứng với công thức phân tử C_5H_{12}.

II-2 C_6H_{14} có bao nhiêu đồng phân cấu tạo ? Viết công thức cấu tạo và gọi tên các đồng phân đó theo quy tắc của IUPAC. Viết công thức Niumen cho dạng bền nhất của đồng phân có nhiều cacbon bậc ba nhất.

II-3 Viết công thức sơ đồ và gọi tên IUPAC các ankan có công thức sau đây :

a) $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$ (tên thông thường : isooctan)

b) $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)CH(CH_3)_2$

c) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)[CH_2]_3CH(CH_3)_2$.

II-4 Viết công thức cấu tạo và gọi tên các gốc hiđrocacbon no hoá trị một với số C như sau :

a) 3C ; **b)** 4C ; **c)** 5C.

II-5 Viết công thức phối cảnh và công thức Niumen cho các cấu dạng bền (trục C–C trung tâm là liên kết giữa hai C có ít hiđro nhất) của các ankan sau :

a) Propan C_3H_8. **b)** Các đồng phân butan C_4H_{10}. **c)** Các đồng phân pentan C_5H_{12}.

II-6 **a)** Butan tồn tại ở 2 dạng bền là **A** và **B** trong một cân bằng. **A** bền hơn **B** chừng 0,9kcal.mol. Dùng công thức lập thể viết cân bằng đó và tính hàm lượng % của mỗi dạng ở 25°C.

b) Từ giản đồ biến thiên thế năng của etan (Hình II-1) vẽ giản đồ (định tính) biến thiên thế năng của butan.

§II-2 TÍNH CHẤT CỦA ANKAN

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Trong phân tử ankan chỉ có các liên kết σ không phân cực hoặc gần như không phân cực, nên toàn bộ phân tử ankan cũng không phân cực ($\mu \approx 0$). Giữa các phân tử ankan chỉ có lực tương tác rất yếu gọi là lực Van đe Van. Vì vậy các ankan từ metan đến butan là những chất khí ở điều kiện thường. Khi mạch cacbon tăng lên thì lực hút Van đe Van cũng mạnh lên, đủ để làm cho các ankan từ C_5 đến C_{19} ở thể lỏng, và từ C_{20} (icosan) trở lên ở thể rắn.

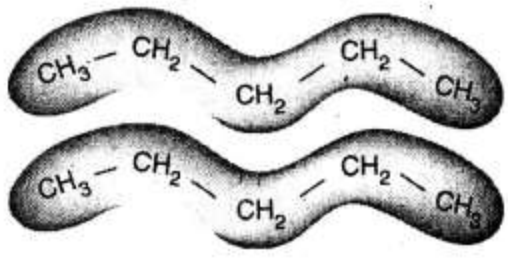
Bảng II-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ ANKAN

Công thức phân tử	Tên	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}
CH_4	Metan	−183	−162	0,415 ở −164°C
C_2H_6	Etan	−183	−89	0,561 ở −100°C
C_3H_8	Propan	−188	−42	0,585 ở −45°C
C_4H_{10}	Butan	−138	−0,5	0,600 ở 0°C
C_4H_{10}	2-Metylpropan	−159	−10	0,603 ở 0°C
C_5H_{12}	Pentan	−130	36	0,626
C_5H_{12}	2-Metylbutan	−160	28	0,620
C_5H_{12}	2,2-Đimetylpropan	−95	9,5	–
C_6H_{14}	Hexan	−95	69	0,659
C_7H_{16}	Heptan	−91	98	0,684
C_8H_{18}	Octan	−57	126	0,703
C_9H_{20}	Nonan	−54	151	0,718
$C_{10}H_{22}$	Đekan	−30	174	0,730
$C_{20}H_{42}$	Icosan	37	343	0,778 ở 37°C

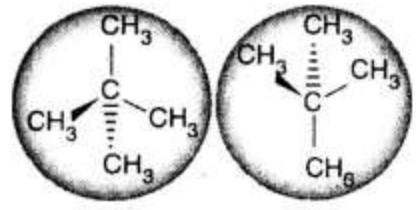
Khi mạch cacbon bị phân nhánh nhiệt độ sôi của ankan giảm đi, vì sự tăng hình dạng cầu dẫn tới sự giảm mức độ tiếp xúc và lực hút giữa các phân tử.

Lực hút Van de Van xuất hiện giữa các phân tử ankan không phân cực chủ yếu nhờ lực khuếch tán mà bản chất chính như sau : Trong một phân tử dù phân cực hay không các electron luôn luôn chuyển động quanh hạt nhân nguyên tử, còn hạt nhân thì thường xuyên dao động quanh vị trí cân bằng. Do đó, sự phân bố điện tích dương và âm trong phân tử nhất thời bị lệch đi làm xuất hiện lưỡng cực điện nhất thời và gây nên sự hút giữa các phân tử.

Các phân tử mạch không nhánh dễ xếp khít nhau và phát huy lực hút tốt hơn các phân tử mạch nhánh dạng khối cầu. Thí dụ :



$t_s = 36^oC$



$t_s = 9,5^oC$

Các ankan giống nhau về tính tan : chúng đều không có "tính hidrophin" tức là không có ái lực với nước, không tan trong nước. Ngược lại, chúng đều có "tính lipophin" tức là có ái lực đối với dầu mỡ và các dung môi hữu cơ, nên hoà tan được chất béo và tan trong nhiều dung môi hữu cơ. Hexan và ete dầu hỏa (một hỗn hợp ankan lỏng) là những dung môi rất phổ biến.

Các ankan đều nhẹ hơn nước. Khối lượng riêng của ankan tăng theo mạch cacbon, song giới hạn tối đa là 0,8 g/ml.

Phổ hồng ngoại của ankan có các dao động của C–H ở 2850 ÷ 2960 cm^{-1} và 1350 ÷ 1470cm^{-1}.

Trên phổ tử ngoại gần (từ 200 nm trở lên) không có cực đại hấp thụ của ankan, vì vậy ankan là những chất không màu.

Phổ cộng hưởng từ proton của ankan có các tín hiệu 0,9ppm (nhóm CH_3), 1,25 ppm (nhóm CH_2) và 1,5 ÷ 2,0 ppm (nhóm CH).

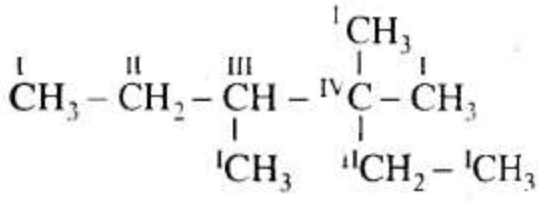
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Khác với các loại hợp chất hữu cơ khác, ankan có khả năng phản ứng rất kém vì trong phân tử chỉ có các liên kết đơn σ không phân cực hoặc gần như không phân cực. Ở điều kiện thường, ankan không tác dụng với axit, bazơ, chất oxi hoá, kim loại hoạt động, v.v..., vì thế ankan còn có tên *parafin* (từ tiếng La Tinh *parum affinis* nghĩa là ít ái lực).

Các phản ứng hoá học của ankan thường chỉ xảy ra khi đun nóng, khi chiếu sáng hoặc có mặt các chất khơi mào và xúc tác. Hầu hết các phản ứng xảy ra theo cơ chế đồng li.

1. Phản ứng thế

Phản ứng thế nguyên tử H của ankan phụ thuộc điều kiện phản ứng (nhiệt độ, ánh sáng...), tác nhân phản ứng (Cl_2, Br_2, HNO_3, ...) và năng lượng liên kết C–H. Năng lượng liên kết lại phụ thuộc vào bậc của nguyên tử cacbon. Nguyên tử này có thể có *bậc một, bậc hai, bậc ba* hay *bậc bốn* (dưới đây kí hiệu bằng chữ số La Mã) là những nguyên tử cacbon liên kết với một, hai ba hay bốn nguyên tử cacbon khác. Thí dụ :



Bậc của cacbon càng cao, năng lượng liên kết C–H càng nhỏ (liên kết C–H càng dễ bị đứt ra), cụ thể là $\overset{I}{C}$–H : 419kJ/mol, $\overset{II}{C}$–H 394 kJ/mol và $\overset{III}{C}$–H 373 kJ/mol.

a) Phản ứng clo hoá và brom hoá

Khi chiếu sáng hoặc đun nóng hỗn hợp khí metan và clo sẽ xảy ra phản ứng thế tạo thành một hỗn hợp dẫn xuất clo của metan và HCl :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{as} CH_3{-}Cl + HCl \qquad \Delta H = -103\ kJ/mol$$

Metyl clorua (Clorometan)

$$CH_3{-}Cl + Cl_2 \xrightarrow{as} CH_2Cl_2 + HCl$$

Metylen clorua (Điclorometan)

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{as} CHCl_3 + HCl$$

Clorofom (Triclorometan)

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{as} CCl_4 + HCl$$

Cacbon tetraclorua (Tetraclorometan)

Tỉ lệ các dẫn xuất clo sinh ra phụ thuộc chủ yếu vào tỉ lệ clo và metan được dùng. Có thể tách riêng các dẫn xuất clo này bằng cách chưng cất.

Các phản ứng thế ở trên xảy ra theo cơ chế gốc, gồm ba bước sau đây :

• *Bước khơi mào phản ứng* : phân tử clo hấp thụ năng lượng ánh sáng bị phân cắt thành hai nguyên tử clo :

$$Cl-Cl \xrightarrow{as} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \qquad \Delta H = 243\ kJ/mol$$

• *Bước phát triển mạch dây chuyền của phản ứng* : nguyên tử clo rất hoạt động ngắt đi nguyên tử H của CH_4 tạo ra HCl và gốc tự do $\dot{C}H_3$:

$$CH_3-H + Cl^{\bullet} \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl \qquad \Delta H = -4kJ/mol$$

Gốc $\dot{C}H_3$ phản ứng với phân tử Cl_2 khác tạo ra CH_3Cl và $Cl^{\bullet}$:

$$\dot{C}H_3 + Cl-Cl \longrightarrow CH_3-Cl + Cl^{\bullet} \qquad \Delta H = -97\ kJ/mol.$$

Nguyên tử $Cl^{\bullet}$ mới sinh ra lại tác dụng với CH_4. Quá trình như trên lặp đi lặp lại khoảng 10.000 lần.

• *Bước tắt mạch phản ứng* : các nguyên tử và gốc tự do kết hợp với nhau tạo thành các phân tử bền vững.

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2 \qquad \Delta H = -243\ kJ/mol$$

$$Cl^{\bullet} + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3Cl \qquad \Delta H = -351\ kJ/mol$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3-CH_3 \qquad \Delta H = -370\ kJ/mol$$

Các chất đồng đẳng của metan cũng tham gia phản ứng thế với clo và cả với brom. Brom tác dụng chậm hơn clo. Iot không phản ứng với ankan trong điều kiện bình thường ; còn fluo chỉ tham gia phản ứng hủy tạo thành C, HF....

Các phản ứng clo hoá và brom hoá đó thường sinh ra hỗn hợp các dẫn xuất monohalogen. Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ as} \begin{cases} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 & (A) \\ CH_3-CH_2-CH_2Cl & (B) \end{cases}$$

Tỉ lệ % các sản phẩm đó phụ thuộc vào số lượng n_i nguyên tử H cùng một loại (trong thí dụ trên có 6 nguyên tử H ở cacbon bậc I, và 2 nguyên tử H ở cacbon bậc II), và khả năng phản ứng r_i của những nguyên tử H đó. Thực nghiệm cho thấy r_i ở 100°C như sau :

	$^{I}C-H$	$^{II}C-H$	$^{III}C-H$
Clo hoá :	1	4,3	7
Brom hoá :	1	82	1600

Sở dĩ khả năng phản ứng tăng theo trình tự $\overset{I}{C}-H < \overset{II}{C}-H < \overset{III}{C}-H$ vì bậc của cacbon càng cao, gốc tự do trung gian sinh ra càng bền và càng làm tăng tốc độ phản ứng.

Giữa tỉ lệ % sản phẩm thế với n_i và r_i có mối quan hệ sau đây :

$$\% = \frac{100 r_i n_i}{\sum r_i n_i}$$

Tính ra trong thí dụ trên sinh ra 59% A và 41% B. Nếu brom hoá thì phản ứng thế hầu như chỉ xảy ra ở $^{II}C-H$.

b) Nitro hoá và sunfoclo hoá

Các phản ứng này cũng xảy ra theo cơ chế gốc, cho ta hợp chất nitro và clorua của axit ankansunfonic

$$\underset{\text{Ankan}}{R-H} + HNO_3 \xrightarrow{t^o} \underset{\text{Nitroankan}}{R-NO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Ankan}}{R-H} + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\text{Ankansunfonyl clorua}}{R-SO_2Cl} + HCl$$

Các RSO_2Cl chứa 12÷18 nguyên tử cacbon, được dùng để chế tạo chất giặt rửa tổng hợp nhờ phản ứng với NaOH.

2. Phản ứng tách

a) Phản ứng tách hiđro (hay là đehiđro hoá)

Khi đun nóng các ankan có mạch cacbon ngắn và có mặt chất xúc tác như Cr_2O_3, Cu, Pt,... xảy ra phản ứng tách hiđro tạo thành hiđrocacbon không no. Thí dụ :

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{xt,t^o} CH_2=CH_2 + H_2$$

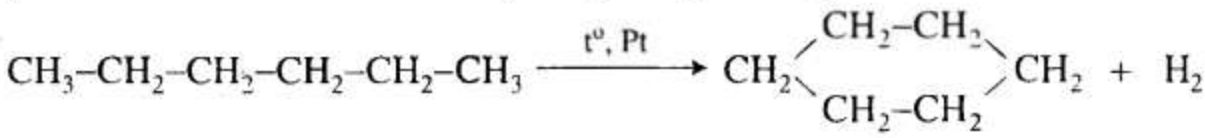
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{xt,t^o} CH_3CH=CHCH_3 + H_2$$

Riêng trường hợp của CH_4 không thể có phản ứng tách bình thường mà tùy điều kiện phản ứng có thể thu được axetilen hoặc muội than cùng với hiđro :

$$CH_4 \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{1000^oC,xt}} C + 2H_2$$

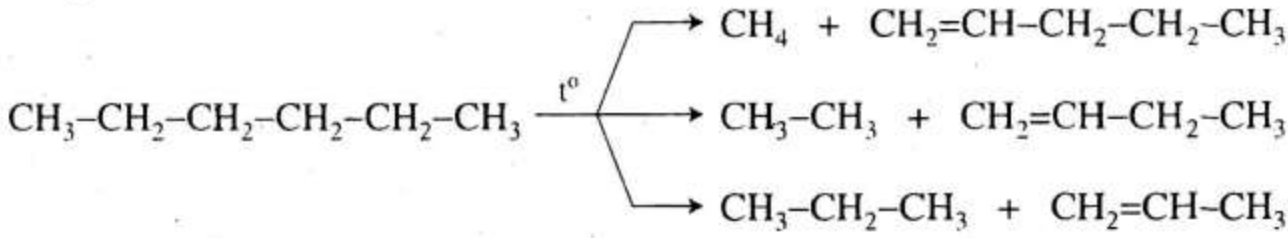
$$2CH_4 \xrightarrow{1400-1500^oC} CH \equiv CH + 3H_2$$

Phản ứng tách hiđro ở những hiđrocacbon có trong mạch chính 5 ÷ 7 nguyên tử cacbon có thể dẫn tới sự đóng vòng. Thí dụ :



b) Phản ứng crackinh

Crackinh là quá trình bẻ gãy mạch cacbon của ankan để tạo ra một hỗn hợp những ankan và anken có mạch cacbon ngắn hơn. Thí dụ :



Trong công nghiệp người ta crackinh những phần nặng của dầu mỏ chỉ nhờ tác dụng của nhiệt ở những áp suất khác nhau (gọi là *crackinh nhiệt*, nhiệt độ 500 ÷ 700°C) hoặc crackinh nhờ chất xúc tác alumosilicat hoặc nhôm clorua (gọi là *crackinh xúc tác*, nhiệt độ 450 ÷ 500°C).

Phản ứng crackinh nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc và sinh ra nhiều etilen, còn crackinh xúc tác lại xảy ra theo cơ chế dị li và cho nhiều sản phẩm có giá trị trong công nghiệp nhiên liệu và tổng hợp hữu cơ (ankan mạch nhánh, các buten, penten, v.v...).

3. Phản ứng oxi hoá

a) Oxi hoá hoàn toàn

Khi có tia lửa đốt và đủ oxi, ankan cháy hoàn toàn sinh ra CO_2, H_2O và tỏa nhiệt mạnh :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Thí dụ :

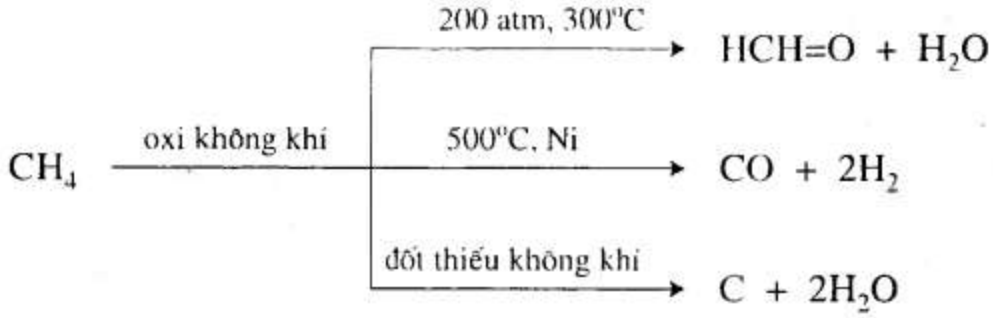
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -880 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng cháy được sử dụng rộng rãi trong đời sống và công nghiệp.

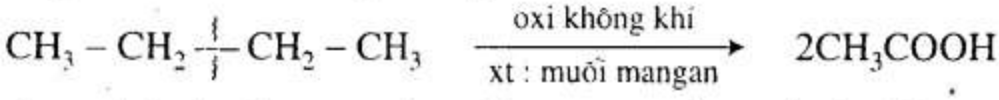
b) Oxi hoá không hoàn toàn

Tùy theo điều kiện phản ứng, các ankan bị oxi hoá không hoàn toàn cho những sản phẩm quan trọng trong công nghiệp.

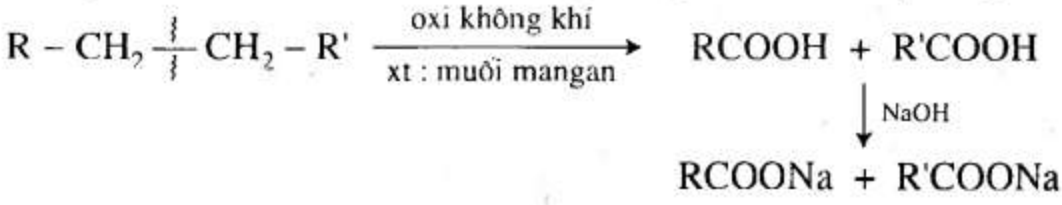
Phản ứng oxi hoá metan được dùng trong sản xuất fomanđehit, bột than, khí đốt, v.v...



Phản ứng oxi hoá butan được dùng trong sản xuất axit axetic :



Phản ứng oxi hoá ankan cao được dùng trong sản xuất xà phòng :



BÀI TẬP

II-7 So sánh và giải thích sự khác nhau về nhiệt độ sôi :

a) *n*-Hexan, neohexan *n*-heptan và *n*-octan.

b) *n*-Hexan, 2-metylpentan, 2,2-đimetylbutan, 2,3-đimetylbutan.

II-8 Viết phương trình phản ứng, trình bày cơ chế phản ứng và tính ΔH cho mỗi phản ứng :

a) Monoclo hoá metan trong tối ở 150°C có mặt $Pb(C_2H_5)_4$.

b) Monoclo hoá etan trong điều kiện chiếu sáng.

Biết năng lượng liên kết (kJ/mol) như sau : C–H 411 ; C–C 348 ; C–Cl 327 ; H–Cl 431 ; Cl–Cl 242.

II-9 Cho clo tác dụng với *n*-butan thu được hai sản phẩm đồng phân có công thức phân tử C_4H_9Cl.

a) Viết sơ đồ phản ứng có ghi điều kiện phản ứng và công thức cấu tạo của sản phẩm.

b) Tính tỉ lệ % của mỗi sản phẩm, biết rằng nguyên tử hiđro ở cacbon bậc hai có khả năng phản ứng cao hơn hiđro ở cacbon bậc một là 4 lần.

c) Thay clo bằng brom phản ứng sẽ xảy ra nhanh hơn hay chậm hơn, sự chênh lệch về tỉ lệ % của 2 sản phẩm sẽ tăng hay giảm?

II-10 Crackinh là gì ? Phản ứng crackinh và phản ứng đehiđro hoá giống nhau và khác nhau như thế nào ? Viết các phương trình phản ứng crackinh và đehiđro hoá *n*-pentan.

II-11 Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp khí gồm metan và etan có tỉ khối so với không khí bằng 0,6.

a) Cần bao nhiêu lít khí oxi để đốt hết 1 lít hỗn hợp trên (các thể tích khí được đo ở điều kiện như nhau) ?

b) Tính khối lượng mỗi sản phẩm sinh ra, nếu thể tích các khí được đo ở đktc.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ IIa

THIÊU NHIỆT

Nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn một chất được gọi là *thiêu nhiệt.*

$$\Delta H^o = H^o_{\text{sản phẩm}} - H^o_{\text{chất phản ứng}}$$

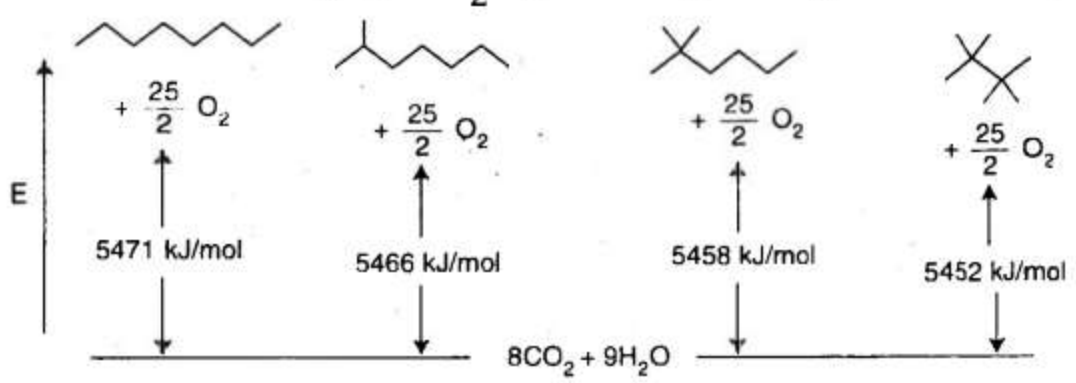
H^0 là entanpi của hợp chất ở trạng thái chuẩn, tức là khí, lỏng hoặc rắn dưới áp suất 1 atm. Trong một quá trình toả nhiệt $H^o_{\text{sản phẩm}}$ nhỏ hơn $H^o_{\text{chất phản ứng}}$, cho nên ΔH^0 là số âm. Thí dụ thiêu nhiệt của một số ankan không nhánh và có nhánh:

Ankan	$-\Delta H^o$, kJ/mol	Ankan	$-\Delta H^o$, J/mol
$CH_3[CH_2]_4CH_3$	4163	$(CH_3)_2CH[CH_2]_2CH_3$	4157
$CH_3[CH_2]_5CH_3$	4817	$(CH_3)_2CH[CH_2]_3CH_3$	4812
$CH_3[CH_2]_6CH_3$	5471	$(CH_3)_2CH[CH_2]_4CH_3$	5466

Ta nhận thấy *ankan không nhánh có thiêu nhiệt hơi cao hơn của đồng phân có nhánh 2-metyl chừng 5 – 6 kJ/mol (~1,5 kcal/mol). Khi tăng mạch cacbon thêm một nhóm CH_2, thiêu nhiệt tăng khoảng 653 kJ/mol (~156 kcal/mol).*

Một trong những ứng dụng của thiêu nhiệt là dùng để *so sánh độ bền tương đối* của các hiđrocacbon đồng phân của nhau. Đó là vì khi đốt cháy hoàn toàn các đồng phân sinh ra sản phẩm như nhau với $H^o_{\text{sản phẩm}}$ bằng nhau. Khi ấy chất phản ứng càng bền, nhiệt toả ra càng ít, và do đó thiêu nhiệt càng nhỏ. Thí dụ 4 đồng phân C_8H_{18} :

$$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$$



Từ giản đồ trên ta thấy độ bền của octan tăng theo mức độ phân nhánh như sau:

$CH_3[CH_2]_6CH_3 < (CH_3)_2CH[CH_2]_4CH_3 < (CH_3)_3C[CH_2]_3CH_3 < (CH_3)_3C–C(CH_3)_3$

Octan 2–Metylheptan 2,2–Đimetylhexan 2,2,3,3–Tetrametylbutan

§II-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ ANKAN

I. ỨNG DỤNG

Hai lĩnh vực ứng dụng quan trọng nhất của ankan là dùng làm nhiên liệu và dùng trong công nghiệp hoá học.

1. Nhiên liệu

Nhờ khả năng tỏa nhiệt rất cao khi đốt cháy, các ankan được dùng rất rộng rãi làm nhiên liệu.

• Các ankan ở thể khí, đặc biệt là metan, dùng làm nhiên liệu chạy máy phát điện, nhiên liệu nung gốm sứ..., và nhiên liệu đun nấu. Hỗn hợp butan với một phần propan được nén thành chất lỏng trong bình thép để đun nấu và nạp bật lửa.

• Hỗn hợp các ankan lỏng (xăng, dầu hỏa...) được dùng cho động cơ máy bay, ôtô, xe máy,... máy phát điện, đèn thắp sáng, đun nấu,...

• Hỗn hợp các ankan ở thể rắn được dùng để thắp sáng (nến parafin...).

2. Công nghiệp hoá học

Tất cả các loại ankan dù là khí, lỏng hay rắn đều là những nguồn nguyên liệu quý giá trong tổng hợp hữu cơ.

• Từ metan, nhờ phản ứng thế điều chế được CH_3Cl (dùng trong tổng hợp hữu cơ), CH_2Cl_2 và $CHCl_3$ (dung môi), CCl_4 (dung môi và chất chữa cháy), CF_2Cl_2 (chất sinh hàn). Cũng từ metan, nhờ các phản ứng oxi hoá không hoàn toàn điều chế được fomanđehit (sản xuất chất dẻo), axetilen (sản xuất axit axetic), hiđro (sản xuất amoniac), v.v...

• Từ etan, nhờ các phản ứng clo hoá, oxi hoá, tách... điều chế được vinyl clorua (để sản xuất chất dẻo).

• Từ butan bằng phản ứng oxi hoá sản xuất axit axetic.

• Từ các *n*-ankan ($C_{25} \div C_{30}$) nhờ phản ứng oxi hoá thu được hỗn hợp axit béo cao để sản xuất xà phòng.

II. ĐIỀU CHẾ

1. *Trong công nghiệp,* metan và các chất đồng đẳng được lấy từ khí thiên nhiên, khí mỏ dầu và dầu mỏ (xem §IV-5).

2. *Trong phòng thí nghiệm*, có thể điều chế ankan từ các hiđrocacbon không no tương ứng (x. Chương III), từ dẫn xuất halogen (x. Chương V), từ xeton (x. Chương VII).

Người ta còn có thể điều chế các ankan thấp bằng cách nung khan muối natri của axit cacboxylic với NaOH (ở dạng vôi tôi xút). Thí dụ :

$$\underset{\text{(rắn)}}{CH_3-COONa} + \underset{\text{(rắn)}}{NaOH} \xrightarrow[CaO]{t^o} \underset{\text{(khí)}}{CH_4} + \underset{\text{(rắn)}}{Na_2CO_3}$$

Riêng metan, có thể được điều chế bằng cách thủy phân Al_4C_3.

BÀI TẬP

II-12 Trình bày các ứng dụng quan trọng của metan, kèm theo các phương trình phản ứng có liên quan.

II-13 "Ga" (gas) chứa trong các bình thép để đun nấu trong gia đình và "ga" dẫn từ các mỏ khí thiên nhiên vừa dùng trong bếp núc vừa dùng làm nhiên liệu công nghiệp khác nhau như thế nào ? Viết các phương trình phản ứng chính xảy ra khi sử dụng chúng trong gia đình.

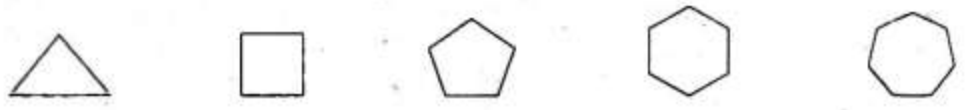
Bật lửa "ga" dùng loại "ga" nào ?

II-14 Nêu một số phương pháp điều chế metan trong phòng thí nghiệm.

§II-4 XICLOANKAN

Xicloankan là những hiđrocacbon no có một vòng (đơn vòng) hay nhiều vòng (đa vòng). Thí dụ :

• Loại một vòng :



Xiclopropan Xiclobutan Xiclopentan Xiclohexan Xicloheptan

• Loại hai vòng :

Bixiclopropyl Đixiclopropylmetan Spiropentan Bixiclobutan

• Loại nhiều vòng hình khối :

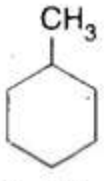
Tetrahedran Prisman Cuban Pentaprisman Adamantan

Các xicloankan loại một vòng (hay đơn vòng) có công thức chung C_nH_{2n} với $n \geq 3$. Xicloankan loại hai vòng có công thức chung C_nH_{2n-2} với $n \geq 4$.

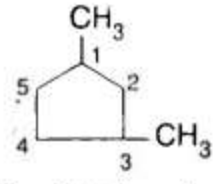
I. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

1. Danh pháp

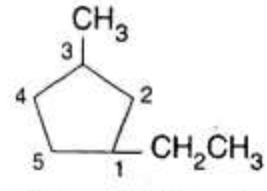
a) Tên của các *xicloankan đơn vòng* được lấy từ tên của *n*-ankan tương ứng chỉ thêm tiền tố xiclo- (x. Bảng II-2). Nếu trong vòng có mạch nhánh thì gọi tên mạch nhánh trước, trong trường hợp có nhiều nhánh, cần đánh số sao cho tổng số các con số là nhỏ nhất. Tên của các nhánh được nêu theo trình tự bảng chữ cái. Thí dụ :



Metylxiclohexan



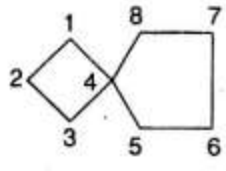
1,3-Đimetylxiclopentan



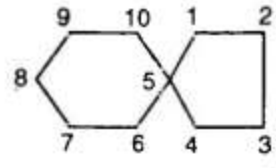
1-Etyl-3-metylxiclopentan

Tên của các gốc hoá trị một được lấy từ tên của xicloankan tương ứng chỉ đổi đuôi **-an** thành **-yl.** Thí dụ : C_3H_5– xiclopropyl; C_6H_{11}– xiclohexyl.

b) Tên của *xicloankan loại hai vòng có chung một nguyên tử mắt vòng* (thí dụ spiropentan ở trên) gồm 3 bộ phận hợp thành theo trình tự : spiro + các chỉ số nguyên tử C của riêng từng vòng, được ghi từ số nhỏ đến số lớn + tên hiđrocacbon mạch hở tương ứng. Thí dụ :

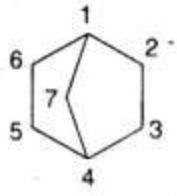


Spiro[3.4]octan

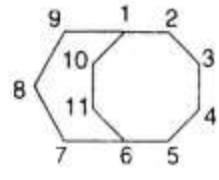


Spiro[4.5]đecan

c) Các *xicloankan loại hai vòng có chung cầu nối* được gọi tên theo trình tự : bixiclo + số C ở các cầu nối, được ghi từ số lớn đến số nhỏ + tên của hiđrocacbon mạch hở tương ứng. Thí dụ :



Bixiclo[2.2.1]heptan



Bixiclo [4.3.2] undecan

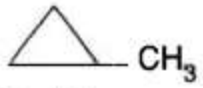
d) Các *xicloankan loại nhiều vòng hình khối* cũng có tên hệ thống nhưng rất phức tạp, nên người ta sử dụng *tên thông thường* được IUPAC lưu dùng, như prisman, cuban, adamantan...

2. Đồng phân

a) Đồng phân cấu tạo

Các *xicloankan đơn vòng* có các loại đồng phân cấu tạo thường gặp sau:

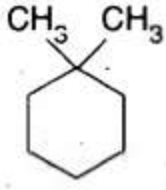
• Đồng phân về độ lớn (số cạnh) của vòng. Thí dụ :



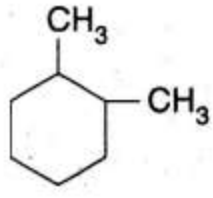
Metylxiclopropan

Xiclobutan

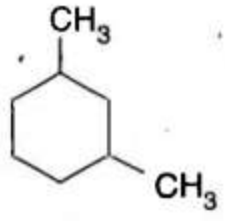
• Đồng phân về vị trí của nhóm thế trong vòng. Thí dụ :



1,1-Đimetylxiclohexan



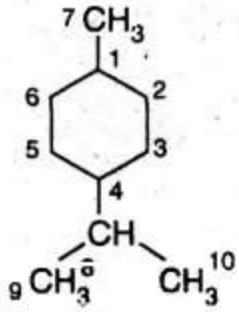
1,2-Đimetylxiclohexan



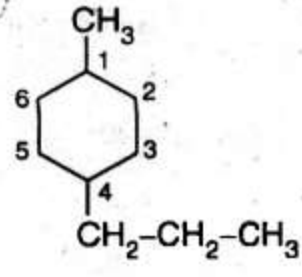
1,3-Đimetylxiclohexan

1,4-Đimetylxiclohexan

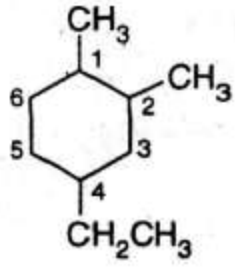
• Đồng phân về mạch nhánh. Thí dụ :



1-Metyl-4-isopropyl-xiclohexan (Mentan)

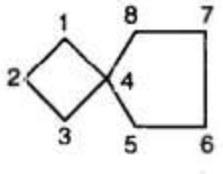


1-Metyl-4-propyl-xiclohexan

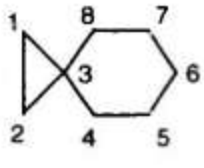


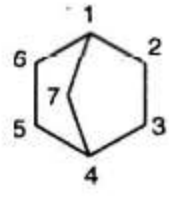
4-Etyl-1,2-đimetyl-xiclohexan

Các *xicloankan loại hai vòng* cũng có đồng phân cấu tạo tương tự xicloankan đơn vòng, bên cạnh đó còn có đồng phân về cách phân chia hai vòng. Thí dụ :

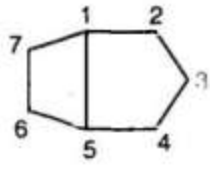


và



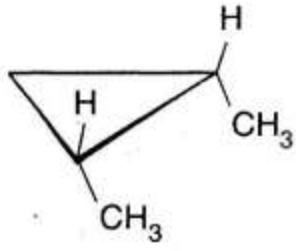


và

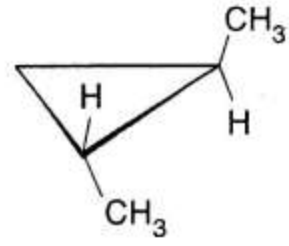


b) Đồng phân lập thể

Nếu coi như các vòng xicloankan là phẳng thì khi có mặt hai nhóm thế ở hai vị trí khác nhau, hai nhóm thế đó có thể ở cùng một phía hoặc ở hai phía khác nhau đối với mặt phẳng của vòng. Đó là hai đồng phần *cis* (cùng phía) và *trans* (khác phía). Thí dụ:



cis-1,2-Đimetylxiclopropan

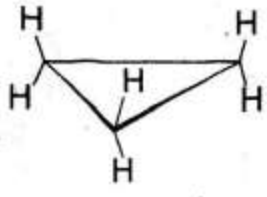


trans-1,2-Đimetylxiclopropan

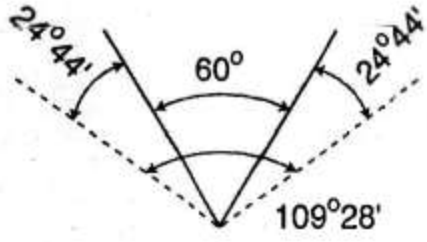
Loại đồng phân lập thể nêu trên được gọi là *đồng phân cis/trans* hay *đồng phân hình học* (x. thêm §III.1 và Bài đọc thêm số IIId). Ngoài ra, vì chứa C*, các xicloankan trên còn có *đồng phân quang học*.

II. CẤU TRÚC KHÔNG GIAN CỦA XICLOANKAN ĐƠN VÒNG

Xiclopropan là một vòng phẳng (ba nguyên tử C ở trên một mặt phẳng) có góc hoá trị $\widehat{CCC}$ bị ép nhỏ rất nhiều so với góc hoá trị bình thường của C_{sp^3} ($109^{o}28'$). Ngoài ra, các nguyên tử H ở hai cacbon kề nhau luôn luôn che khuất nhau từng cặp một (tương tự dạng che khuất của etan). Do đó xiclopropan là xicloankan đơn vòng kém bền nhất.

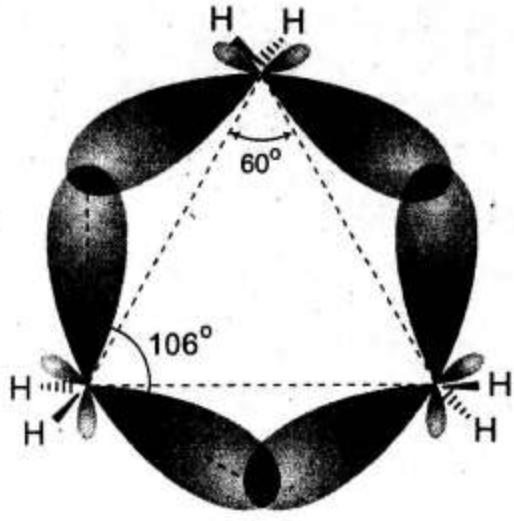


Cấu trúc phẳng của xiclopropan



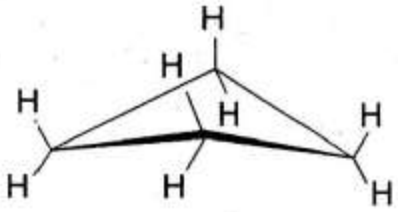
Mức độ ép góc CCC trong phân tử xiclopropan

Thật ra góc hoá trị của C trong xiclopropan bằng 106° vì liên kết C–C bị uốn cong như hình quả chuối. Chính sự uốn cong này là yếu tố quan trọng làm cho vòng xiclopropan kém bền.

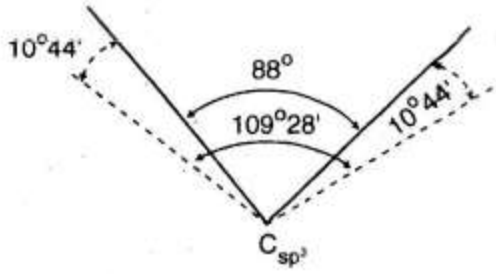


Liên kết hình quả chuối

Trong ***xiclobutan***, bốn nguyên tử C không ở trên một mặt phẳng để giảm bớt sự che khuất nhau giữa các nguyên tử hiđro ở hai cacbon kề nhau. Các góc $\widehat{CCC}$ bằng 88°, cũng bị ép đáng kể so với góc bình thường $109^o28'$. Vì vậy vòng này cũng kém bền.

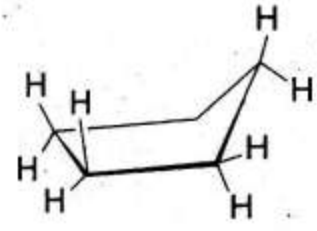


Cấu trúc hình cánh bướm của xiclobutan

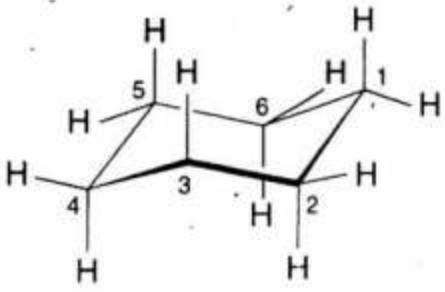


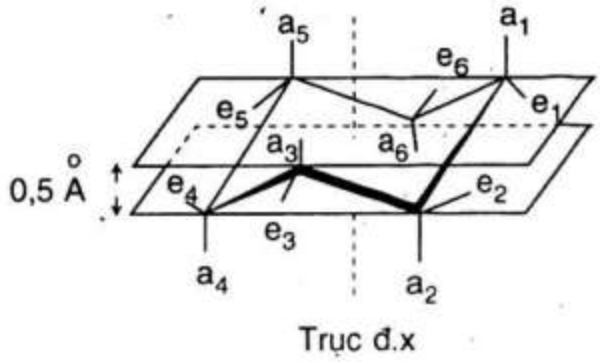
Mức độ ép góc CCC trong phân tử xiclobutan

Vòng ***xiclopentan*** nếu phẳng thì có góc $\widehat{CCC}$ là 108° (gần bằng góc bình thường). Thực ra có một nguyên tử C chệch ra khỏi mặt phẳng đó để giảm hẳn sự che khuất giữa các nguyên tử H ở hai C kề nhau. Nhờ vậy, xiclopentan có dạng phong bì mở và là vòng bền vững :



Nếu ***xiclohexan*** là vòng phẳng thì góc $\widehat{CCC}$ phải là 120° (lớn hơn $109^o28'$ một cách đáng kể) và các nguyên tử H sẽ che khuất nhau từng cặp một làm cho vòng kém bền. Để loại trừ hoàn toàn hai yếu tố bất lợi đó, xiclohexan tồn tại chủ yếu ở dạng ghế bền vững. Ở dạng này, 3 nguyên tử C_1, C_3 và C_5 nằm trên một mặt phẳng, còn ba nguyên tử C_2, C_4 và C_6 nằm trên một mặt phẳng khác, song song với mặt phẳng trên. Có 6 liên kết C–H song song với nhau và thẳng góc với hai mặt phẳng trên, được gọi là các *liên kết trục* (hay *liên kết axial)* kí hiệu là *a*. Sáu liên kết còn lại đều nằm giữa hai mặt phẳng trên và đều hướng ra vùng biên của phân tử nên được gọi là *liên kết biên* (hay *liên kết equatorial*) kí hiệu là *e* :





Trục đ.x

III. TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA XICLOANKAN ĐƠN VÒNG

Xiclopropan và xiclobutan là những chất khí ở nhiệt độ phòng, xiclopentan là chất lỏng (xem Bảng II-2). Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của xicloankan cao hơn so với ankan tương ứng (so sánh với Bảng II-1) vì hình dạng gọn hơn của xicloankan làm cho các phân tử được sắp xếp chặt chẽ hơn.

Bảng II-2 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ XICLOANKAN ĐƠN VÒNG

Công thức	Tên	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}
$(CH_2)_3$	Xiclopropan	−127	−33	0,689 (ở −40°C)
$(CH_2)_4$	Xiclobutan	−90	13	0,689
$(CH_2)_5$	Xiclopentan	−94	49	0,746
$(CH_2)_6$	Xiclohexan	7	81	0,778
$(CH_2)_7$	Xicloheptan	−8	119	0,810
$(CH_2)_8$	Xiclooctan	15	151	0,830

Các xicloankan nói chung đều nhẹ hơn nước và không tan trong nước, nhưng hoà tan được nhiều chất hữu cơ không phân cực.

Phổ hồng ngoại của xicloankan nói chung tương tự của ankan. Riêng ở xiclopropan, dao động của C–H là ~3050 cm^{-1} (cao hơn ở các xicloankan khác).

Tín hiệu cộng hưởng từ proton của xicloankan phụ thuộc độ lớn của vòng. Thí dụ : xiclopropan 0,22 ppm; xiclobutan 1,94 ppm; xiclohexan 1,44ppm.

IV. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA XICLOANKAN ĐƠN VÒNG

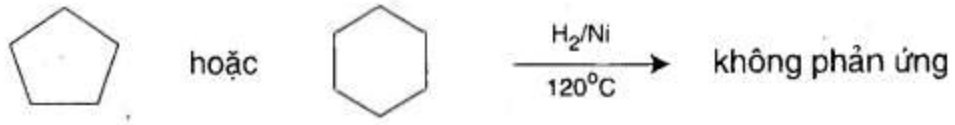
1. Phản ứng cộng-mở vòng

Do kém bền, xiclopropan và xiclobutan tham gia phản ứng cộng-mở vòng tương tự hiđrocacbon không no. Thí dụ :

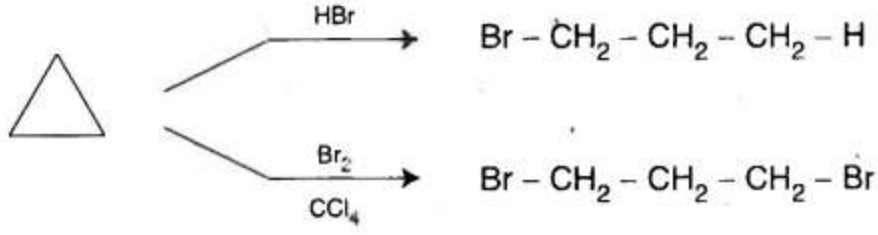
$$+ H_2 \xrightarrow[80^\circ C]{Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$

$$+ H_2 \xrightarrow[120^\circ C]{Ni} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

Các vòng 5–6 cạnh trở lên không tham gia phản ứng cộng như trên:

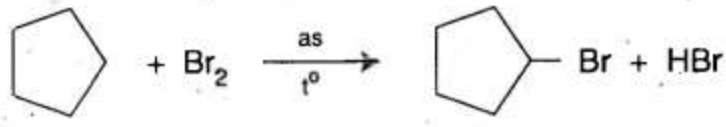


Tương tự như vậy, xiclopropan có thể tác dụng với HBr, Br_2 (trong CCl_4), H_2SO_4, v.v... nhưng xiclobutan, xiclopentan và xiclohexan thì không. Thí dụ :



2. Phản ứng thế

Các vòng bền như xiclopentan và xiclohexan tham gia các phản ứng thế bình thường như ankan. Thí dụ :



3. Phản ứng oxi hoá

Các xicloankan đều tham gia phản ứng cháy tương tự ankan :

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$

Thí dụ : $C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H = -2113\ kJ/mol$

Dưới tác dụng nhiệt, có mặt chất xúc tác (Ni, Pt, Pd), xiclohexan có thể bị tách hiđro tạo thành benzen :

$$C_6H_{12} \xrightarrow[xt]{t^\circ} C_6H_6 + 3H_2$$

Xiclohexan còn được oxi hoá bởi oxi không khí sinh ra xiclohexanon $[CH_2]_5$ C=O là nguyên liệu để tổng hợp các tơ nilon và capron.

BÀI TẬP

II-15 Viết công thức cấu tạo và gọi tên các xicloankan đơn vòng ứng với mỗi công thức phân tử sau đây :

a) C_5H_{10} b) C_6H_{12}

II-16 Viết công thức cấu tạo của các xicloankan và gốc xicloankyl có tên sau đây :

a) 1,1-Đimetylxiclopropan.

b) 1-Etyl-1-metylxiclohexan.

c) 2-Xiclopropylhexan.

d) 3-Etylxiclopentyl.

e) 2,4-Đimetylxiclohexyl.

II-17 Thiêu nhiệt ($-\Delta H^o$, kJ/mol) đối với mỗi nhóm CH_2 của xicloankan $(CH_2)_n$ biến đổi theo n như sau :

n :	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16
$-\Delta H^o$:	697	681	658	653	657	658	659	659	658	654	653	654

Vẽ giản đồ về sự phụ thuộc $-\Delta H^o$ vào n. Chỉ ra những cực tiểu/cực đại trên giản đồ và giải thích.

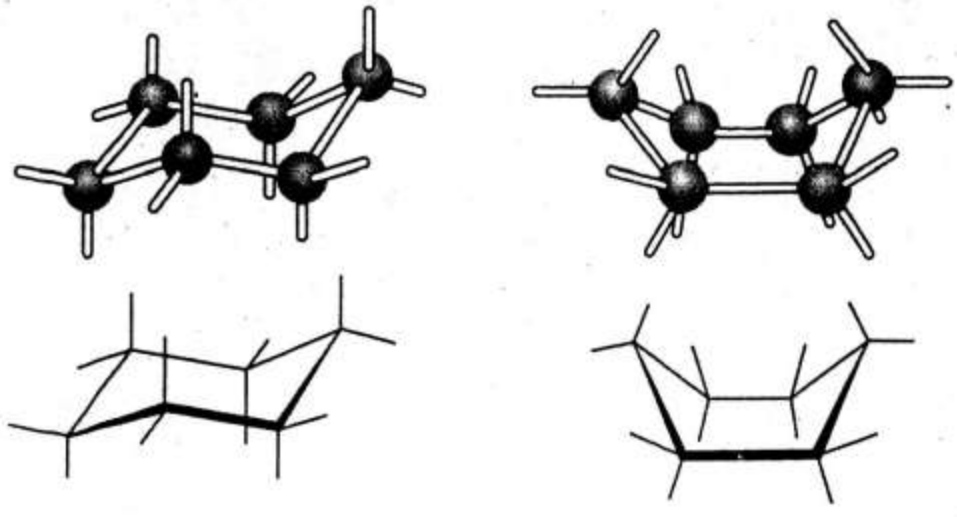
II-18 Hai xicloankan đơn vòng **A** và **B** đều có tỉ khối hơi so với nitơ bằng 3. Khi cho tác dụng với clo (chiếu sáng), **A** cho 4 dẫn xuất monoclo còn **B** chỉ cho một dẫn xuất monoclo duy nhất. Xác định cấu tạo của **A** và **B**.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ IIb

CẤU DẠNG CỦA VÒNG XICLOHEXAN

1. Dạng ghế và dạng thuyền

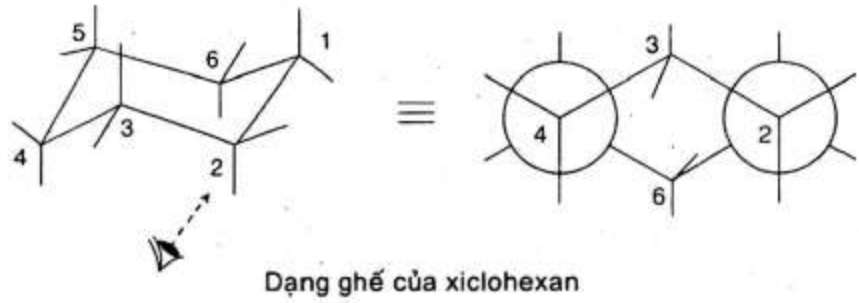
Ta biết rằng sáu nguyên tử cacbon trong vòng xiclohexan không ở trên một mặt phẳng (xem §II-4). Người ta cho rằng vòng xiclohexan có thể có một số dạng không phẳng khác nhau, điển hình là *dạng ghế* (kí hiệu bằng chữ C) và *dạng thuyền*(kí hiệu bằng chữ B) :



Dạng ghế

Dạng thuyền

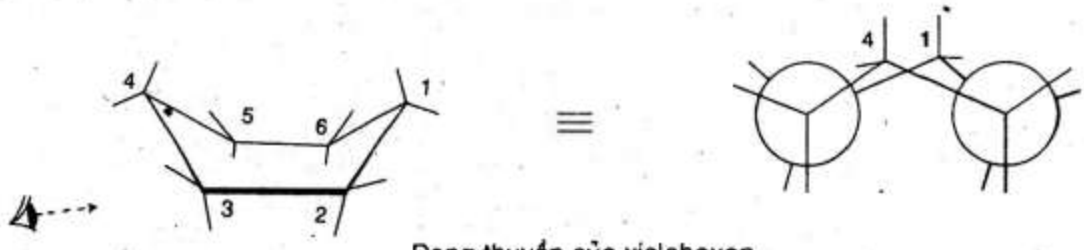
Ở cả hai dạng trên, góc $\widehat{CCC}$ đều không bị ép lại hoặc trương rộng so với góc bình thường, song *dạng ghế là dạng bền*, chiếm tới 99,9% ở điều kiện thường, vì tất cả các cặp C–C của vòng đều ở cấu dạng xen kẽ tương tự butan ở dạng *syn* (xem §II-1).



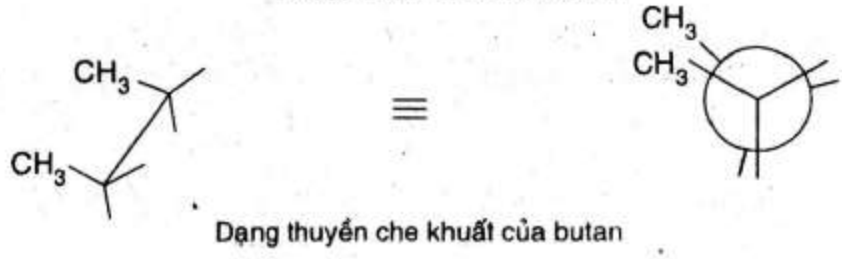
Dạng ghế của xiclohexan

Dạng xen kẽ *syn* của butan

Trong khi đó, ở dạng thuyền chỉ có 4 cặp C–C ở dạng xen kẽ như dạng ghế, còn hai cặp C_2–C_3 và C_5–C_6 ở dạng che khuất :



Dạng thuyền của xiclohexan

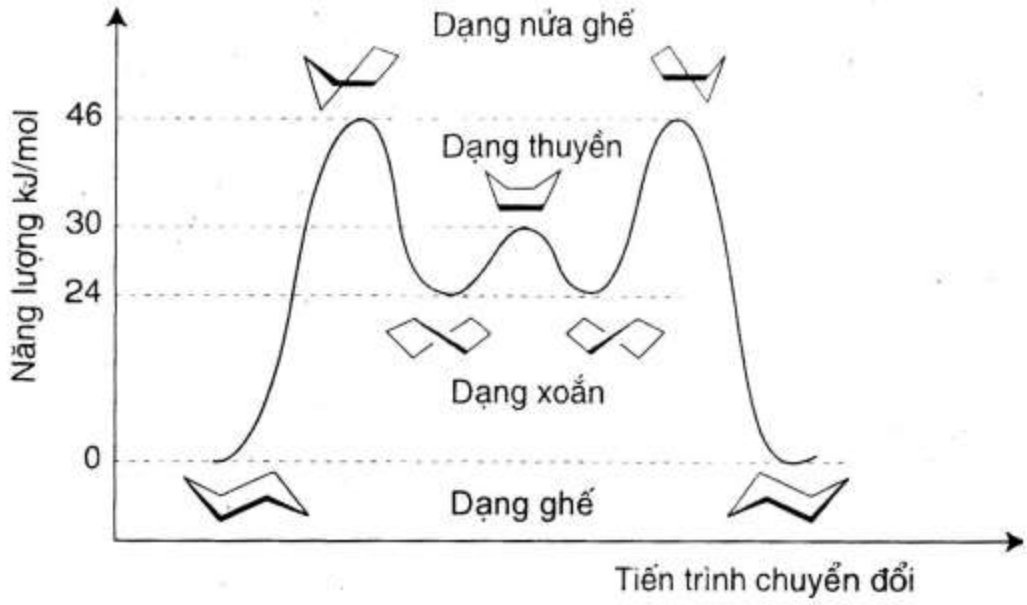


Dạng thuyền che khuất của butan

Có hai dạng ghế được kí hiệu là C1 và 1C :

Dạng C1 Dạng 1C

Đối với xiclohexan không có nhóm thế C_6H_{12}, hai dạng C1 và 1C là đồng nhất. Khi chuyển đổi từ dạng C1 sang dạng 1C và ngược lại phải đi qua các dạng không bền khác nhau là nửa ghế (H), xoắn (S) và thuyền (B). Tiến trình chuyển đổi và sự chênh lệch về năng lượng giữa các dạng đó được mô tả ở hình II-2.



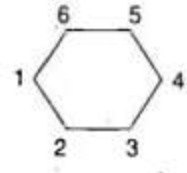
Hình II-2 Năng lượng tương đối và tiến trình chuyển đổi giữa các cấu dạng của xiclohexan.

Qua hình trên ta thấy rõ rằng dạng ghế là dạng bền nhất của xiclohexan.

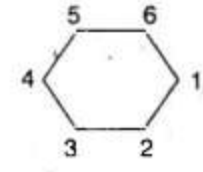
2. Cách viết cấu dạng ghế của xiclohexan với các liên kết trục và biên

a) Viết vòng xiclohexan ở dạng ghế

Xiclohexan là vòng sáu cạnh, có thể đánh số như sau :

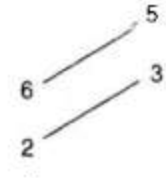


hoặc

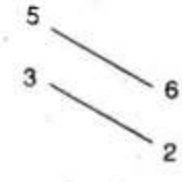


Muốn chuyển công thức vòng phẳng sang công thức dạng ghế C1 và 1C ta làm như sau :

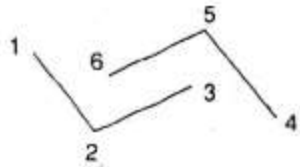
• Viết hai đường thẳng song song với góc nghiêng hơi nhỏ. Đầu của những đường thẳng này là các nguyên tử cacbon 2, 3, 5, 6 :



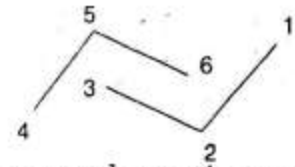
hoặc



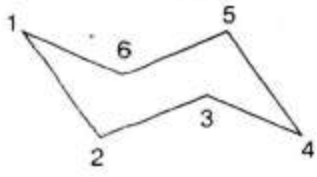
• Từ các nguyên tử cacbon 2 và 5, viết những đường thẳng song song theo hướng đối lập nhau. Đầu của các đường thẳng đó là vị trí của các nguyên tử cacbon 1 và 4 :



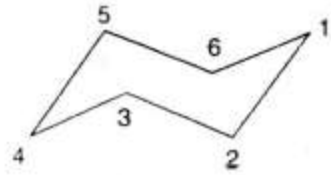
hoặc



• Hoàn thành vòng ở dạng ghế bằng cách viết các đường thẳng nối nguyên tử 1 với nguyên tử 6 và nguyên tử 3 với nguyên tử 4 :



hoặc



Đó chính là công thức dạng ghế C1 hoặc 1C của xiclohexan.

Như vậy, *cấu dạng ghế của xiclohexan gồm 3 cặp đường thẳng song song* với góc nghiêng khác nhau.

b) Viết các liên kết trục và các liên kết biên

• Viết các liên kết trục bằng những đường thẳng đứng, bao gồm 3 đường hướng lên trên xen kẽ với 3 đường hướng xuống dưới :

• Viết các liên kết biên ở các nguyên tử cacbon 1 và 4 theo hướng ra xa vòng và ngược chiều nhau, sao cho chúng song song với các liên kết C_2–C_3 và C_5–C_6 :

• Viết các liên kết biên ở các nguyên tử cacbon 2 và 5 sao cho chúng song song với các liên kết C_6–C_1 và C_3–C_4 :

• Viết các liên kết biên ở các nguyên tử 3 và 6 sao cho chúng song song với các liên kết C_1–C_2 và C_4–C_5 :

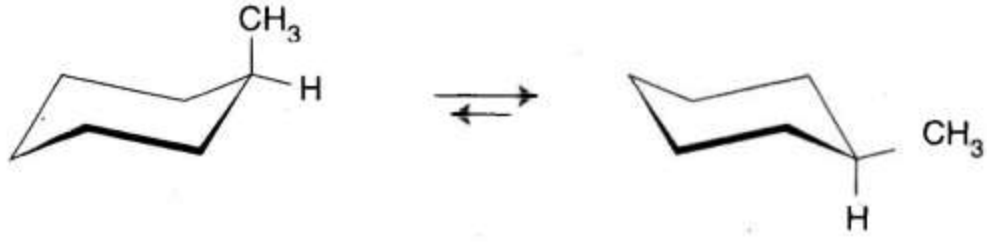
• Viết tất cả 6 liên kết biên:

• Hoàn thành công thức bằng cách viết tất cả các liên kết trục và các liên kết biên của dạng ghế :

Đó là công thức đầy đủ của xiclohexan ở dạng ghế.

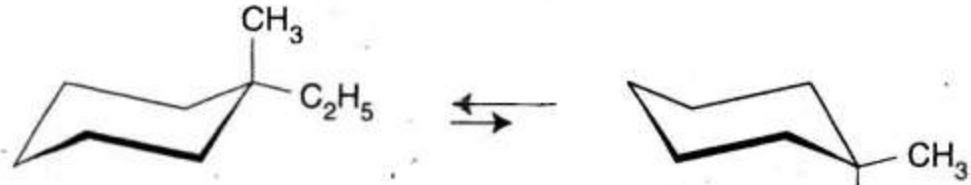
3. Cấu dạng ở dẫn xuất thế của xiclohexan

Dẫn xuất một lần thế $C_6H_{11}X$ có hai dạng *a* và *e* tồn tại ở trạng thái cân bằng không thể tách riêng được. Dạng *e* bền hơn dạng *a*. Thí dụ ở nhiệt độ phòng *e*-metylxiclohexan chiếm tới 95% trong hỗn hợp cân bằng :



a-Metylxiclohexan (5%) *e*-Metylxiclohexan (95%)

Dẫn xuất 1,1-hai lần thế $C_6H_{10}XY$ có hai cấu dạng ghế, cấu dạng nào có nhóm thế lớn hơn ở vị trí *e* thì bền hơn :



Dạng bền hơn

Các dẫn xuất 1,2- ; 1,3- và 1,4-hai lần thế đều có các dạng *cis* và *trans*.

Đối với các dẫn xuất 1,2- và 1,4-hai lần thế, dạng *a,a* là *trans*; từ đó suy ra dạng *e,e* cũng là *trans*, còn các dạng *a,e* hoặc *e,a* là *cis*.

Đối với các dẫn xuất 1,3-hai lần thế, dạng *a,a* là *cis*, suy ra *e,e* cũng là *cis*, còn *a,e* hoặc *e,a* là *trans*.

Nói chung dạng *e,e* bền hơn dạng *a,a*. Thí dụ ở nhiệt độ phòng *trans*-1,2-đimetylxiclohexan tồn tại chủ yếu ở *e,e* :

(1%) (99%)

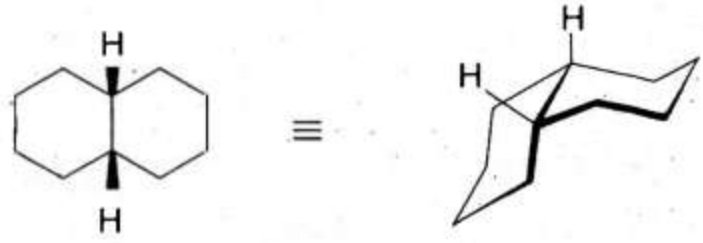
4. Cấu dạng ở một số hệ hai vòng và nhiều vòng

a) Đecalin

Đecalin hay bixiclo[4.4.0]đekan có hai đồng phân cấu dạng là *trans*-đecalin (t_s 185°C) và *cis*–đecalin (t_s 194°C). Cả hai đồng phân đều do những vòng sáu cạnh ở dạng ghế tạo nên, chỉ khác nhau ở cách giáp nhau giữa hai vòng: theo kiểu *trans* hoặc theo kiểu *cis*, làm cho hai nguyên tử hiđro ở hai đầu cầu nối ở vị trí *trans* hoặc *cis* đối với nhau :

trans-Đecalin :

cis-Đecalin :

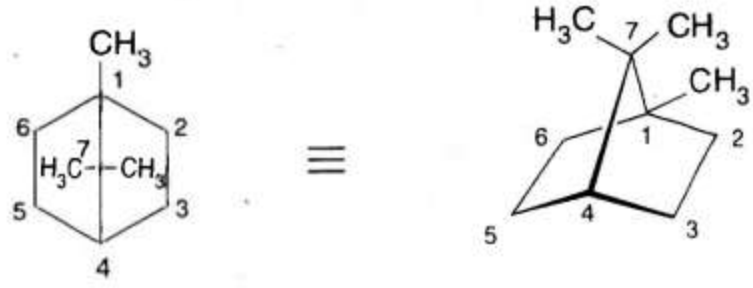


b) Pinan và camphan

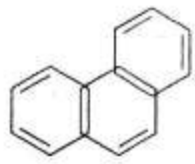
Pinan hay 2,6,6-trimetylbixiclo[3.1.1]heptan và bornan hay 1,7,7-trimetylbixiclo [2.2.1]heptan đều chứa vòng xiclohexan có cầu nối, song vòng đó ở pinan có dạng ghế còn ở bornan lại có dạng thuyền.

Pinan :

Bornan :



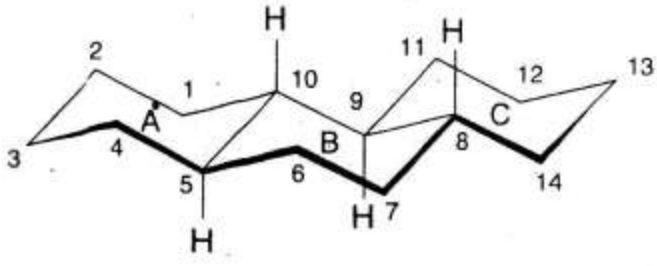
c) Perhiđrophenantren



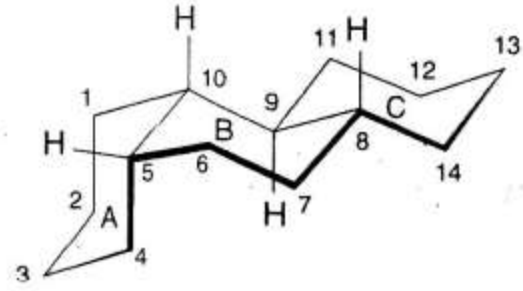
Phenantren

Perhiđrophenantren

Perhiđrophenantren có hai cấu dạng bền đáng quan tâm là *trans–anti–trans* và *cis–anti–trans*.



Dạng *trans-anti-trans*



Dạng *cis-anti-trans*

Kí hiệu *trans/cis* nói lên cách giáp giữa hai vòng xiclohexan; còn *anti/syn* phản ánh hướng không gian tương đối của các nguyên tử H ở C_9 và C_{10}.

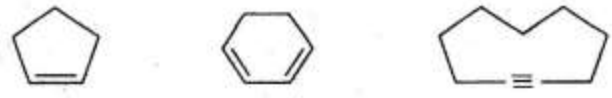
Chương III

HIĐROCACBON KHÔNG NO

Hiđrocacbon không no là những hiđrocacbon có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba hoặc cả hai loại liên kết đó trong phân tử. Chúng có thể có dạng mạch hở (không vòng) hay mạch vòng.

Ta phân biệt các hiđrocacbon mạch hở không no có một nối đôi (anken), nhiều nối đôi (polien), một nối ba (ankin), nhiều nối ba (poliin), có cả nối đôi và nối ba (ankenin), v.v... Thí dụ : $CH_3–CH_2–CH=CH_2$, $CH_2=CH–CH=CH_2$, $CH_3–CH_2–C\equiv CH$, $CH_2=CH–C\equiv CH$.

Nếu mạch cacbon không no ở dạng vòng ta có các loại hiđrocacbon không no tương ứng là xicloanken, xiclopolien, xicloankin, v.v... Thí dụ :



Chương này chủ yếu đề cập đến các hiđrocacbon không no mạch hở

§III-1 ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC CỦA ANKEN

I. ĐỒNG PHÂN

Dãy đồng đẳng anken có công thức chung C_nH_{2n} ($n \geq 2$) tương tự công thức chung của xicloankan đơn vòng (C_nH_{2n} ; $n \geq 3$).

Hai chất đầu dãy đồng đẳng là etilen C_2H_4 và propilen C_3H_6 không có đồng phân anken. Các chất đồng đẳng từ C_4H_8 trở lên có thể có hai loại đồng phân quan trọng sau :

1. Đồng phân cấu tạo

• Đồng phân về *vị trí của liên kết đôi*. Thí dụ :

$CH_3–CH_2–CH=CH_2$ và $CH_3–CH=CH–CH_3$

• Đồng phân về *mạch cacbon*. Thí dụ :

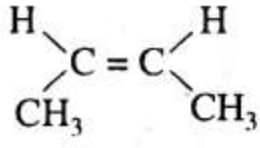
$CH_3–CH_2–CH=CH_2$ và $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$

$CH_3–CH_2–CH_2–CH=CH_2$ và $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH=CH_2$

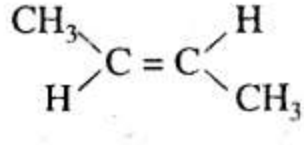
2. Đồng phân hình học

Ta biết rằng (x. §I-5) hai nguyên tử liên kết đôi với nhau không thể quay tự do xung quanh trục nối giữa chúng được. Vì vậy, những anken mà mỗi nguyên tử C_{sp^2} nối với hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau có thể có đồng phân về vị trí không gian của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử đó. Ta gọi đó là *đồng phân hình học* hay *đồng phân cis/trans*. Thí dụ :

$CH_3CH=CHCH_3$:



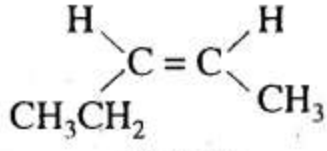
dạng *cis*



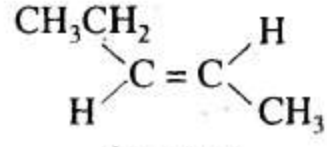
dạng *trans*

But-2-en

$CH_3CH_2CH=CHCH_3$



dạng *cis*



dạng *trans*

Pent-2-en

Ta nói đồng phân *cis* có *cấu hình cis*, đồng phân *trans* có *cấu hình trans* ; đồng phân *cis/trans* là một loại *đồng phân cấu hình*.

Ngoài cách gọi tên đồng phân hình học là *cis* và *trans*, còn cách gọi tên tương ứng là *Z* và *E*. Trong đại đa số trường hợp, *Z* tương ứng với *cis*, còn *E* tương ứng với *trans* (x. Bài đọc thêm số IIId).

II. DANH PHÁP

1. Danh pháp thông thường

Đây là danh pháp không hệ thống (hoặc nửa hệ thống) chỉ dùng cho một số ít anken bằng cách đổi hậu tố *-an* của ankan tương ứng thành hậu tố *-ilen*. Thí dụ :

$CH_3–CH_3$ etan $\rightarrow$ $CH_2 = CH_2$ etilen

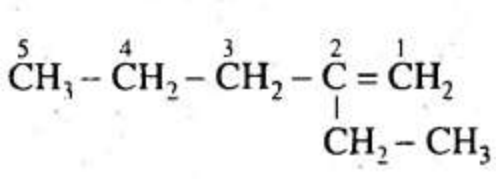
$CH_3–CH_2–CH_3$ propan $\rightarrow$ $CH_3–CH=CH_2$ propilen

2. Danh pháp IUPAC

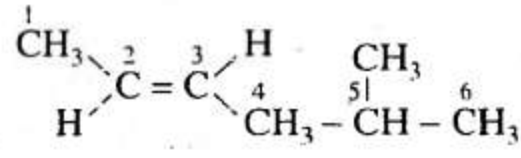
Tên của anken cũng xuất phát từ tên của ankan nhưng đổi hậu tố *-an* thành *-en*, có thêm số chỉ vị trí của liên kết đôi (đối với các đồng đẳng từ buten trở lên). Mạch chính là mạch có chứa liên kết đôi ; mạch này được đánh số từ phía gần liên kết đôi hơn. Nếu có đồng phân hình học thì ghi *cis-* hoặc *trans-* trước tên gọi. Thí dụ :

$CH_2=CH_2$ $CH_3–CH=CH_2$ $CH_3–CH_2–CH=CH_2$

Eten Propen But-1-en



2-Etylpent-1-en



trans-5-Metylhex-2-en

Tên của gốc không no hóa trị một có hậu tố *-enyl*. Mạch được đánh số từ nguyên tử cacbon mang hóa trị tự do. Thí dụ :

$CH_2=CH–$ Etenyl (thường gọi là *vinyl*) ;

$\overset{3}{C}H_3–\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H–$ Prop-1-enyl ;

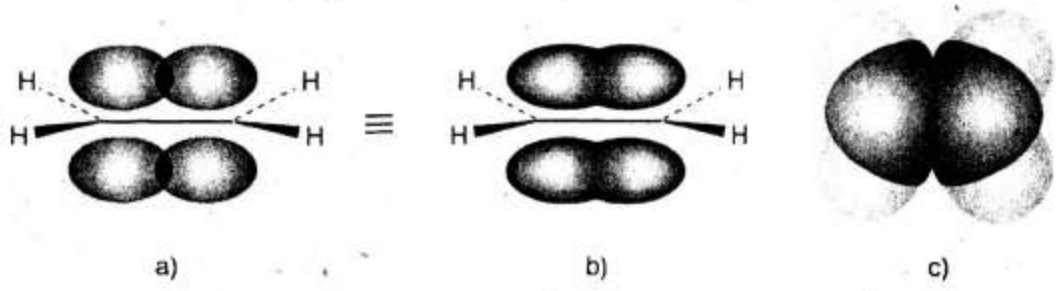
$\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H–\overset{1}{C}H_2–$ Prop-2-enyl (thường gọi là *anlyl*).

$CH_2=CH–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–$ 1-Metylprop-2-enyl.

III. CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Trong phân tử anken có liên kết đôi C=C do hai nguyên tử C_{sp^2} tạo nên. Liên kết đôi là tập hợp của một liên kết σ và một liên hết π. Thí dụ phân tử etilen có sáu nguyên tử đều nằm trên một mặt phẳng chứa trục của các liên kết σ. Liên kết π được hình thành nhờ sự xen phủ bên của hai obitan *p* (có trục thẳng góc với mặt phẳng của phân tử). Quãng cách giữa hai nguyên tử cacbon, tức là độ dài của liên kết C=C, bằng 1,34 Å (trong khi độ dài liên kết C–C trong etan là 1,54 Å.) Các góc $\widehat{CCH}$ và $\widehat{HCH}$ bằng ~120°.

Năng lượng của liên kết đôi C=C bằng 616 kJ/mol, nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của hai liên kết đơn σ (2 × 348 kJ/mol = 696 kJ/mol). Điều đó chứng tỏ rằng năng lượng của liên kết π nhỏ hơn của liên kết σ là 80 kJ/mol. Vì thế liên kết π "linh động" hơn và dễ bị đứt ra trong các phản ứng hóa học.



a) b) c)

Hình III-1 a) và b) : Các liên kết σ và π trong phân tử etilen ; c) Mô hình phân tử etilen.

BÀI TẬP

III-1 Anken là gì ? So sánh đặc điểm cấu trúc và số lượng đồng phân cấu trúc của anken và ankan. Giải thích và nêu thí dụ để minh họa.

III-2 Ứng với CTPT C_6H_{12} có bao nhiêu anken ? Viết công thức sơ đồ của chúng và cho biết anken nào có đồng phân hình học, anken nào có đồng phân quang học.

III-3 Cho các anken sau đây :

$CH_2=C(CH_3)_2$; $C_2H_5-CH=CH-C_2H_5$; $(C_2H_5)_2C=CH_2$;

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}{\underset{|}{C}}=C-CH_2-CH_2-CH_3$

a) Gọi tên các chất đó theo danh pháp IUPAC.

b) Chất nào có đồng phân hình học ?

c) Khái quát hóa đặc điểm cấu tạo của các anken có đồng phân hình học.

§III-2. TÍNH CHẤT CỦA ANKEN

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Anken có một số tính chất vật lí gần với ankan tương ứng, như : trạng thái vật lí (từ C_2 đến C_4 : khí, từ C_5 trở lên : lỏng...), nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi (tương đối thấp), tỉ khối (nhỏ), tính tan trong nước (kém, gần như không tan), v.v... Tuy vậy, so với ankan thì ank-1-en (có nối đôi ở đầu mạch) có t_s và t_{nc} thấp hơn, tỉ khối lớn hơn. Các *trans*-anken nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn, nhưng lại sôi ở nhiệt độ thấp hơn so với các đồng phân *cis* tương ứng (xem Bảng III-1).

Các anken thường có momen lưỡng cực μ nhỏ và $\mu_{cis} > \mu_{trans}$.

Phổ hồng ngoại của anken được đặc trưng bởi dao động hóa trị của C=C ở vùng ~1600cm^{-1} và dao động biến dạng của =C–H *trans* ở ~980cm^{-1} và *cis* ở ~690cm^{-1}.

Trên phổ tử ngoại của anken có cực đại ở 180 ÷ 200nm.

Tín hiệu về proton ở nối đôi thể hiện trong vùng 4,5 ÷ 6,5ppm trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

Bảng III-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ ANKEN

Tên	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}
Etilen	$CH_2=CH_2$	–169	–105	0,566 ở –120°
Propen	$CH_3CH=CH_2$	–185	–48	0,609 ở –17°
But-1-en	$CH_3\ CH_2CH=CH_2$	–185	–6	0,630 ở –10°
trans-But-2-en	$CH_3CH=CHCH_3$	–106	+1	0,660
cis-But-2-en	$CH_3CH=CHCH_3$	–139	+4	0,644
Pent-1-en	$CH_3CH_2\ CH_2CH=CH_2$	–165	30	0,641
trans-Pent-2-en	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	–140	36	0,648
cis-Pent-2-en	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	–151	38	0,656

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Trung tâm phản ứng của anken là nối đôi, ở đó obitan π trải ra theo hai phía của trục nối C–C làm cho liên kết π dễ đứt ra và dễ dàng tác dụng với tác nhân electrophin.

Phản ứng đặc trưng nhất của anken là cộng vào nối đôi, đặc biệt là cộng tác nhân electrophin. Phản ứng trùng hợp về thực chất cũng là một dạng của phản ứng cộng. Phản ứng oxi hóa ở nối đôi xảy ra khá dễ dàng và có ý nghĩa rất quan trọng.

1. Phản ứng cộng

a) Cộng hiđro (hiđro hóa)

Phản ứng cộng hiđro vào anken tạo thành ankan là một phản ứng tỏa nhiệt, nhưng chỉ xảy ra khi có chất xúc tác dị thể (Ni, Pt, Pd v.v...) hoặc xúc tác đồng thể (một số phức chất của Rh hoặc Ru). Khi ấy, anken và hiđro ở trạng thái được hấp phụ bởi chất xúc tác đã tương tác với nhau. Do đó, *hai nguyên tử hiđro cùng tấn công vào một phía của nối đôi*. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad \Delta H = -127kJ/mol$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{benzen}]{[(C_6H_5)_3P]_3RhCl} CH_3CH_2CH_3 \qquad \Delta H = -126kJ/mol$$

Nhiệt của phản ứng hiđro hóa, gọi là *nhiệt hiđro hóa* được dùng làm mức đo độ bền nhiệt động của các anken : anken càng bền thì nhiệt hiđro hóa càng nhỏ (x. Bài đọc thêm số IIIc).

Trong công nghiệp người ta áp dụng phản ứng hiđro hóa để chuyển hóa một số anken thành ankan có chỉ số octan cao (x. Chương IV) và chuyển hóa axit béo không no thành axit no trong công nghiệp chất béo (x. Chương X).

b) Cộng brom và clo

Phản ứng cộng brom hoặc clo vào anken xảy ra dễ dàng trong các dung môi như CCl_4, $CHCl_3$, H_2O, v.v... Thí dụ :

$$CH_2{=}CH_2 \;+\; Br{-}Br \xrightarrow[CCl_4]{} Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

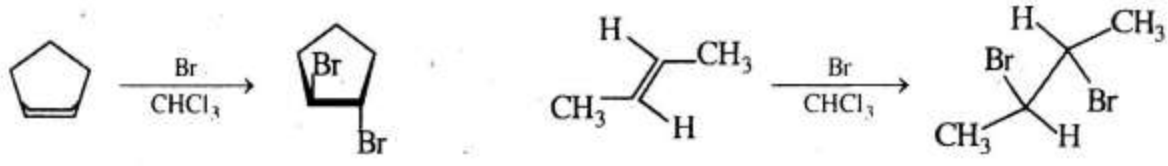
Etilen Brom 1,2-Đibromoetan

Nếu trong hỗn hợp phản ứng có mặt chất nucleophin như $Cl^{(-)}$, $I^{(-)}$, $H_2\ddot{O}$, $CH_3\ddot{O}H$, v.v..., thì sẽ sinh ra sản phẩm cộng chất nucleophin đó. Thí dụ :

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{NaCl\ bão\ hòa} \underset{(54\%)}{Br-CH_2CH_2-Br} + \underset{(46\%)}{Br-CH_2CH_2-Cl}$$

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[0^oC]{H_2O} \underset{(37\%)}{Br-CH_2CH_2-Br} + \underset{(63\%)}{Br-CH_2-CH_2-OH}$$

Ta suy ra rằng phản ứng cộng brom xảy ra qua hai giai đoạn, phân tử brom bị phân cực cảm ứng (vì có anken hoặc dung môi) có dạng $Br^{\delta+}-Br^{\delta-}$ và đầu dương tấn công trước... Thực nghiệm cho thấy rằng hai *nguyên tử brom (hoặc một nguyên tử brom và một chất nucleophin khác) tấn công vào hai phía khác nhau của nối đôi*. Thí dụ :



c) Cộng hiđro halogenua

Hiđro halogenua có thể cộng vào anken tạo thành dẫn xuất halogen. Thí dụ :

$$\underset{\text{Etilen}}{CH_2=CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{Etyl bromua}}{CH_3-CH_2-Br}$$

$$CH_3-CH=CH_2 + H-Br \xrightarrow[oxi]{\text{không có}} \begin{cases} \xrightarrow{} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 & \text{2-Bromopropan (95\%)} \\ \xrightarrow{} CH_3-CH_2-CH_2-Br & \text{1-Bromopropan (5\%)} \end{cases}$$

Propen

Người ta thấy rằng phản ứng thứ hai xảy ra dễ dàng hơn phản ứng thứ nhất, và đặc biệt là sinh ra một hỗn hợp hai sản phẩm đồng phân của nhau, trong đó có một đồng phân chiếm ưu thế.

Theo quy tắc Maccopnhicop, *trong phản ứng cộng HX vào anken (X là nguyên tử halogen hoặc một nhóm nguyên tử như OSO_3H, OH,...) H ưu tiên cộng vào nguyên tử cacbon ở liên kết đôi chứa nhiều hiđro hơn, còn X cộng vào nguyên tử cacbon chứa ít hiđro hơn.*

Vì vậy, trong phản ứng cộng HBr vào propen sản phẩm chính là $CH_3-CHBr-CH_3$.

Để hiểu rõ quy tắc Maccopnhicop, ta khảo sát **cơ chế của phản ứng cộng**. Đây là phản ứng cộng electrophin (vì $H^{\delta+}$ mang điện dương) diễn ra qua hai giai đoạn :

Giai đoạn 1 : $H^{(+)}$ hoặc $H^{\delta+}$ cộng vào một trong hai nguyên tử cacbon của nối đôi, tạo ra cacbocation :

$$CH_3-CH=CH_2 + H^{\delta+}\vdots-Br^{\delta-} \xrightarrow[\text{chậm}]{} \begin{cases} \xrightarrow{(a)} CH_3-\overset{(+)}{C}H-CH_3 + Br^{(-)} \quad \text{Cation isopropyl} \\ \xrightarrow{(b)} CH_3-CH_2-\overset{(+)}{C}H_2 + Br^{(-)} \quad \text{Cation propyl} \end{cases}$$

Cation bậc hai (isopropyl) bền hơn cation bậc một (propyl), nên phản ứng ưu tiên đi theo hướng (a) tạo ra $CH_3-\overset{(+)}{C}H-CH_3$.

Lẽ đương nhiên, mật độ electron ở nối đôi càng cao thì $H^{\delta+}$ càng dễ cộng hơn. Vì vậy, các đồng đẳng của etilen (như propen...) có khả năng phản ứng cao hơn etilen (các nhóm ankyl có hiệu ứng *+I* và hiệu ứng siêu liên hợp) :

$$CH_2=CH_2 < CH_3CH=CH_2 < (CH_3)_2C=CH_2$$

Trái lại các dẫn xuất thế của etilen với các nhóm thế hút electron lại có khả năng phản ứng kém etilen :

$$CH_2=CH_2 > CH_2=CHCl > CH_2=CHCOOH$$

Giai đoạn 2 : Các cacbocation sinh ra đều không bền, nên chúng kết hợp ngay với $Br^{(-)}$ hoặc $Br^{\delta-}$ tạo thành sản phẩm :

$$CH_3-\overset{(+)}{C}H-CH_3 + Br^{(-)} \xrightarrow{\text{nhanh}} CH_3-CHBr-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-\overset{(+)}{C}H_2 + Br^{(-)} \xrightarrow{\text{nhanh}} CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

Vì $CH_3-\overset{(+)}{C}H-CH_3$ chiếm tỉ lệ cao hơn nên sản phẩm $CH_3CHBrCH_3$ cũng chiếm ưu thế hơn.

Khi cộng hiđro halogenua vào anken, HI tác dụng dễ dàng nhất còn HF khó khăn nhất : HI > HBr > HCl ≫ HF. Vì thế, ngay cả HCl 37% không thể cộng vào etilen, chỉ khi dùng HCl khan có chất xúc tác ($AlCl_3$...) phản ứng cộng mới xảy ra được.

Trong trường hợp cộng HBr, nếu anken không tinh khiết, có mặt peroxit hoặc chiếu sáng thì phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc và sinh ra sản phẩm trái với quy tắc Maccôpnhicôp ($CH_3CH_2CH_2Br$) :

$$O_2 + H-Br \rightarrow HOO^{\bullet} + Br^{\bullet}$$

$$\left.\begin{array}{l} Br^{\bullet} + CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2Br \text{ (bền hơn } CH_3-CHBr-\dot{C}H_2) \\ CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + H-Br \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Br + Br^{\bullet} \\ \qquad\qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} n \text{ lần}$$

Các phản ứng cộng H_2SO_4, H_2O (chất xúc tác $H^{(+)}$) cũng xảy ra theo cơ chế cộng electrophin như trên và do đó cũng tuân theo quy tắc Maccôpnhicôp. Thí dụ :

$$CH_3-CH=CH_2 + H-OSO_3H \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{CH}-CH_3$$

đd

Isopropyl hiđrosunfat

$$CH_3-CH=CH_2 + H-OH \xrightarrow{H^{(+)}} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

Propan-2-ol

Muốn thu được ancol từ anken mà nhóm OH đính vào C bậc cao hơn, ngoài phản ứng cộng H_2O ở trên, người ta thường cho $Hg(OCOCH_3)_2$ cộng vào anken, sau đó khử sản phẩm sinh ra bằng $NaBH_4$. Thí dụ :

$$(CH_3)_3CCH=CH_2 \xrightarrow[THF,\ H_2O]{Hg(OCOCH_3)_2} (CH_3)_3C\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{HgOCOCH_3}{|}}{CH_2} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[HO^{(-)}]{NaBH_4} (CH_3)_3C\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_3$$

Muốn thu được ancol từ anken mà nhóm OH đính vào C bậc thấp hơn, người ta thường cho boran cộng vào anken sau đó oxi hóa sản phẩm sinh ra bằng H_2O_2. Thí dụ :

$$3CH_3CH=CH_2 + BH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow[HO^{(-)}]{H_2O_2} 3CH_3CH_2CH_2OH$$

2. Phản ứng trùng hợp

Dưới áp suất cao, ở nhiệt độ thích hợp và có mặt chất xúc tác, một số anken như etilen, propilen, v.v... có thể tham gia phản ứng cộng nhiều phân tử với nhau tạo thành những phân tử có mạch rất dài và có phân tử khối rất lớn. Đó là *phản ứng trùng hợp* hay *polime hóa*. Thí dụ :

$$... + CH_2=CH_2 + CH_2=CH_2 + CH_2=CH_2 + ... \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ... -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-...$$

hoặc viết thu gọn :

$$n CH_2 = CH_2 \longrightarrow (-CH_2 - CH_2-)_n$$

Etilen — Polietilen

Trùng hợp là quá trình cộng hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ giống nhau hay tương tự nhau tạo thành phân tử lớn hay cao phân tử hay polime(*).

Chất đầu tham gia phản ứng trùng hợp được gọi là *monome* ; trong phân tử monome phải có liên kết bội. Sản phẩm sinh ra là *polime* ; *n* là *hệ số trùng hợp*, mỗi phần $-CH_2-CH_2-$ được gọi là *mắt xích cơ bản* của phân tử polime.

Nếu chỉ hai phân tử cộng vào nhau sản phẩm cộng được gọi là *đime*, còn phản ứng được gọi là *đime hóa*. Tương tự như vậy, ta có phản ứng *trime hóa* tạo ra sản phẩm là *trime*. Nói chung, nếu hệ số *n* bằng 2÷10 sản phẩm được gọi là *oligome*, còn phản ứng được gọi là *oligome hóa*.

3. Phản ứng thế

Ở nhiệt độ thấp các anken dễ tham gia phản ứng cộng clo, nhưng ở nhiệt độ cao (500 – 600°C) một số anken đầu dãy đồng đẳng có thể tham gia phản ứng thế bởi clo. Thí dụ :

$CH_2 = CH_2 + Cl_2$ (Etilen)

- $\xrightarrow[0-25\ ^oC]{CCl_4}$ $Cl-CH_2-CH_2-Cl$ (1,2-Đicloroetan) (phản ứng cộng)
- $\xrightarrow[500\ ^oC]{khí}$ $CH_2=CH-Cl + HCl$ (Vinyl clorua) (phản ứng thế)

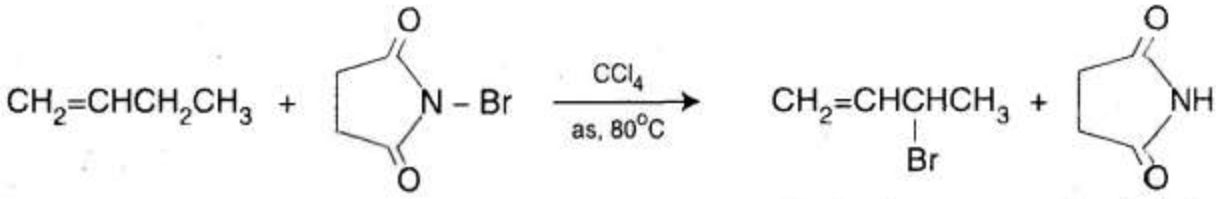
$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2$ (Propilen)

- $\xrightarrow[0-25\ ^oC]{CCl_4}$ $CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH_3$ (1,2-Đicloropropan) (phản ứng cộng)
- $\xrightarrow[500\ ^oC]{khí}$ $CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$ (Anlyl clorua) (phản ứng thế)

Để thực hiện phản ứng thế brom vào vị trí anlyl (hoặc vị trí benzyl) tốt hơn hết nên dùng *N*-bromosucxinimit (viết tắt NBS). Thí dụ :

---

*) Tiền tố *poli-* có nghĩa là *nhiều (đa)*, *mono-* là *một (đơn)*; còn *-me* xuất phát từ chữ *meros* nghĩa là *phần*.



4. Phản ứng oxi hóa

a) Phản ứng cháy

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \xrightarrow{\text{đốt}} nCO_2 + nH_2O$$

Thí dụ : $CH_2=CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -1423 kJ/mol$

b) Phản ứng oxi hóa bằng $KMnO_4$

• Dung dịch $KMnO_4$ trong nước hoặc kiềm loãng ở nguội oxi hóa nối đôi của anken thành 1,2-điol. Thí dụ :

$$3CH_2=CH_2 + 2MnO_4^{(-)} + 4H_2O \longrightarrow 3HOCH_2CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2OH^{(-)}$$

Etilen (màu hồng) Etylen glicol (màu nâu đen)

Dựa vào sự biến đổi màu (dd màu hồng → kết tủa nâu đen) phản ứng này được dùng để nhận ra sự có mặt của nối đôi và nối ba.

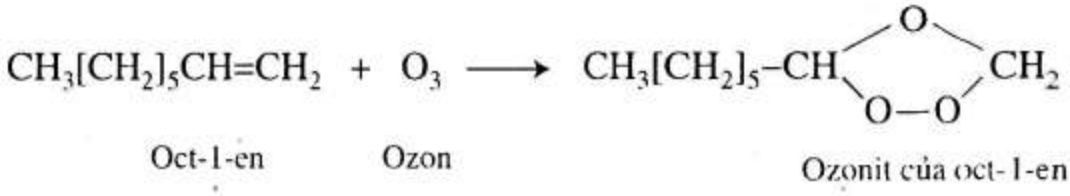
• Dung dịch $KMnO_4$ trong axit (đun nóng) oxi hóa mạnh làm đứt mạch cacbon ở chỗ nối đôi. Thí dụ :

$$CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3 \xrightarrow[t^o]{KMnO_4/H^{(+)}} CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=O + CH_3-COOH$$

Phản ứng này được dùng để xác định vị trí của nối đôi căn cứ vào cấu tạo của sản phẩm oxi hóa.

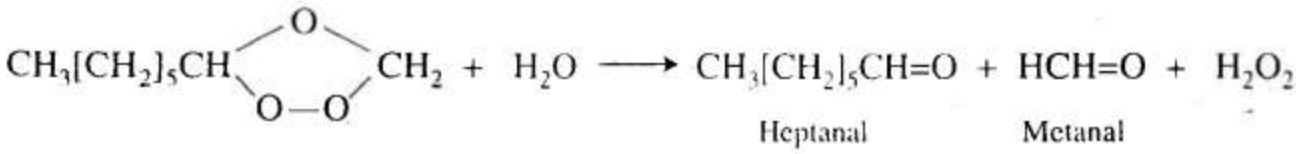
c) Oxi hóa bằng ozon

Ozon có thể cộng vào nối đôi tạo thành ozonit. Thí dụ :



Oct-1-en Ozon Ozonit của oct-1-en

Ozonit là chất không bền, nó tác dụng với nước (đặc biệt khi có chất khử như Zn) sinh ra anđehit hoặc xeton tùy theo cấu tạo của anken. Thí dụ :



Nếu cho thêm vào hỗn hợp phản ứng một chất oxi hóa như H_2O_2 thì các anđehit sinh ra sẽ được chuyển ngay thành axit cacboxylic tương ứng.

Phản ứng cộng O_3 rồi thủy phân như trên được gọi là *ozon phân* và cũng được dùng để xác định cấu tạo của hợp chất không no bằng cách suy ngược từ cấu tạo của các sản phẩm.

BÀI TẬP

III-4 Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi cho propen tác dụng với các hóa chất sau :

a) H_2/Ni **e)** $H_2O/H^{(+)}$

b) Br_2/CCl_4 **g)** $KMnO_4/H_2O$, loãng, nguội

c) $Cl_2/500^oC$ **h)** $KMnO_4/H_2SO_4$, đun nóng

d) HClđđ **i)** O_3 rồi Zn/H_2O.

Trong các trường hợp ***d*** và ***e*** chỉ viết sản phẩm chính ; giải thích sự tạo thành sản phẩm đó.

III-5 Trình bày cơ chế phản ứng và công thức cấu tạo của sản phẩm chính :

a) $CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Cl_2}$ **A** (C_3H_7ClO)

b) $C_6H_5CH=CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4/H_2O]{HCHO}$ **B** $(C_9H_{12}O_2)$

c) $Br_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Đioxan mới cất}]{HBr}$ **C** $(C_3H_6Br_2)$

d) $BrCH_2CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Đioxan để lâu}]{HBr}$ **D** $(C_3H_6Br_2)$

III-6 But-1-en tác dụng với nước brom, có hòa tan một lượng NaI, sinh ra 5 sản phẩm cộng vào nối đôi (trong đó có hai sản phẩm chỉ chiếm tỉ lệ rất thấp). Viết công thức cấu tạo và giải thích sự hình thành các sản phẩm đó.

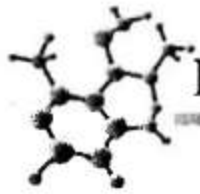
III-7 Hãy dùng phương pháp hóa học

a) Phân biệt etan với etilen ; **c)** Phân biệt hai chất lỏng hex-1-en và xiclohexan.

b) Làm sạch etan có lẫn etilen ;

III-8 Hai hiđrocacbon đồng phân **A** và **B** đều tác dụng với H_2, có mặt chất xúc tác Ni. **A** tác dụng được với Br_2 trong CCl_4, **B** không tham gia phản ứng này. Đốt cháy một thể tích khí **B** cần 6 thể tích oxi và sinh ra 4 thể tích CO_2.

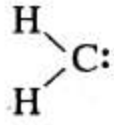
Xác định công thức cấu tạo của **A** và **B**, biết rằng **A** có đồng phân *cis/trans*.



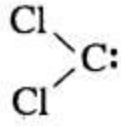
BÀI ĐỌC THÊM SỐ IIIa

CACBEN

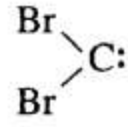
Cacben R_2C: là những phân tử hay tiểu phân trung hòa chứa một nguyên tử cacbon chỉ có 6 electron hóa trị. Nguyên tử cacbon này có hóa trị hai và chỉ liên kết đơn với hai nguyên tử khác, không có liên kết kép. Thí dụ :



Cacben hay metylen



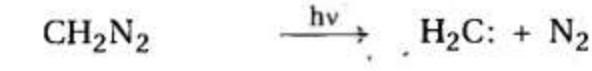
Điclorocacben



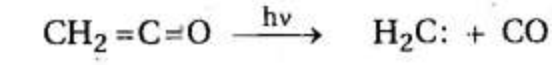
Đibromocacben

Vì chỉ có 6 electron hóa trị nên cạcben là tiểu phân thiếu hụt electron và có tính electrophin. Cacben có khả năng phản ứng rất cao, không thể phân lập và lưu giữ chúng như các hóa chất bền vững. Chỉ có thể nhận ra chúng bằng phương pháp phổ trong điều kiện cực lạnh của argon lỏng.

Cacben sinh ra khi *quang phân* hợp chất điazo dãy béo và xeten :

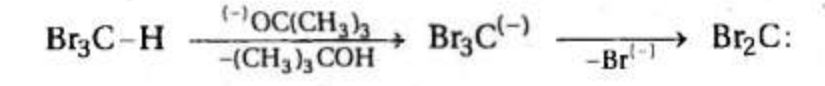


Điazometan



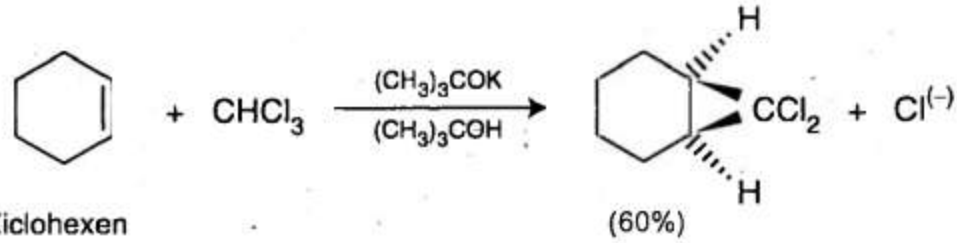
Xeten

Đihalocacben sinh ra khi cho halofom tác dụng với bazơ mạnh như kali *tert*-butylat. Thí dụ :

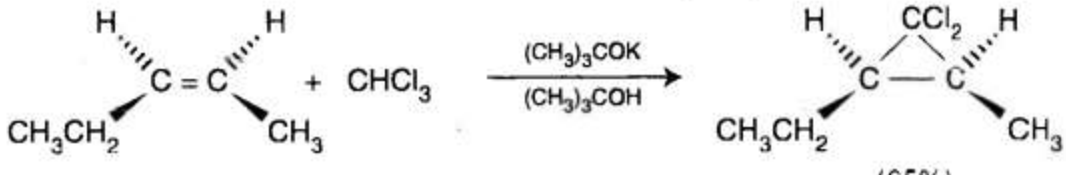


Bromofom — Đibromocacben

Khi tạo ra đihalocacben có mặt anken sẽ xảy ra phản ứng *cộng syn* (cộng từ một phía) của nối đôi tạo thành vòng xiclopropan. Thí dụ :

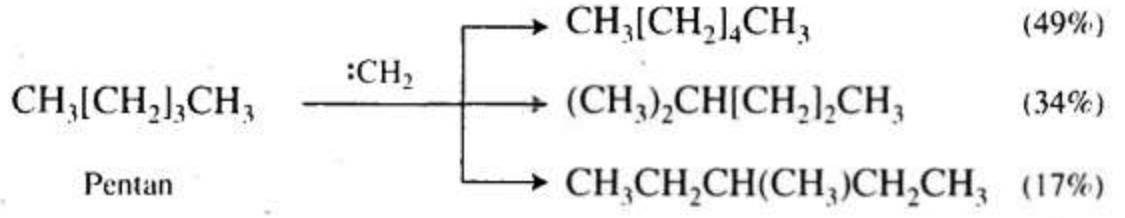


Xiclohexen — (60%)

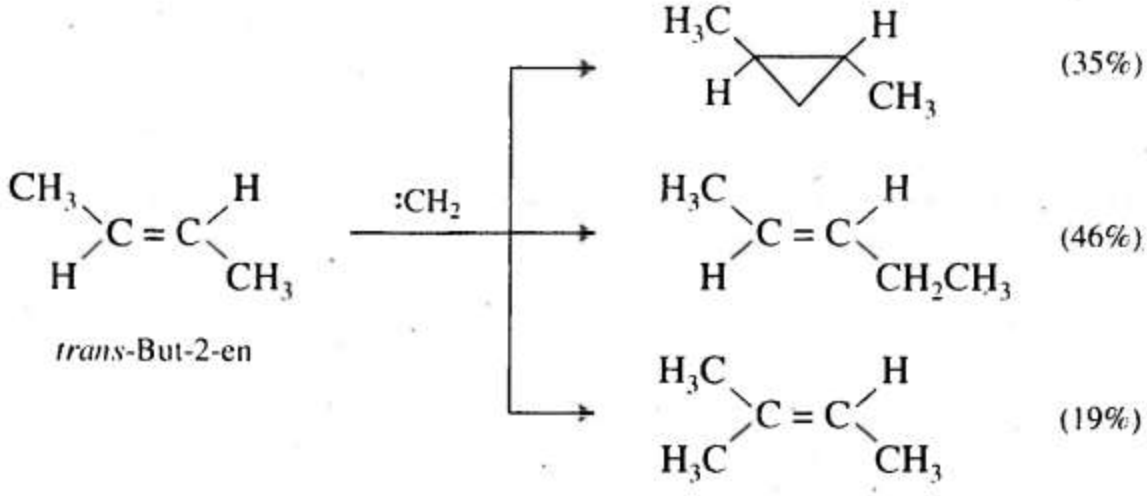


cis–Pent-2-en — (65%)

Cacben đơn giản nhất là H_2C: có độ hoạt động hóa học rất cao : ngoài phản ứng cộng vào liên kết C=C còn phản ứng cộng xen vào liên kết C–H. Vì vậy khi quang phân CH_2N_2 trong ankan cũng như trong anken sẽ sinh ra một hỗn hợp sản phẩm. Thí dụ :

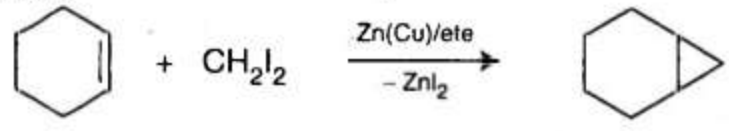


Pentan

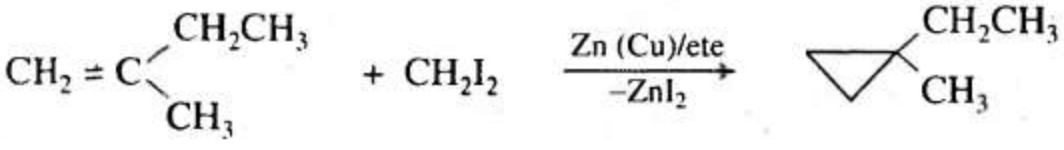


trans-But-2-en

Để thu được chỉ riêng sản phẩm cộng H_2C: vào C=C người ta dùng phản ứng (mang tên Simmons – Smith) giữa anken và metylen iođua có mặt hợp kim đặc biệt Zn(Cu). Thí dụ :



Xiclohexen Bixiclo [4.1.0] heptan (92%)



2-Metylbut-1-en 1-Etyl-1-metylxiclopropan (79%)

Trong các phản ứng trên, tác nhân trực tiếp tấn công vào C=C là hợp chất trung gian ICH_2ZnI (giữ vai trò tương tự $:CH_2$).

§III-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ ANKEN

I. ỨNG DỤNG

Những anken có nhiều ứng dụng rộng rãi là etilen, propilen và butilen. Các lĩnh vực ứng dụng chủ yếu là :

1. Tổng hợp các polime

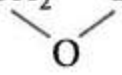
• Nhờ phản ứng trùng hợp, etilen và propilen được dùng để tổng hợp polietilen (PE) và polipropilen (PP). Những polime này được dùng làm màng mỏng che mưa, túi bọc hàng, chai lọ, bọc dây điện, chi tiết máy, v.v...

• Nhờ các phản ứng thế, oxi hóa và tách hiđro, etilen được dùng để sản xuất vinyl clorua $CH_2=CHCl$, vinyl axetat $CH_2=CHOCOCH_3$ và stiren $C_6H_5CH=CH_2$; đó là những monome để sản xuất poli(vinyl clorua) (PVC), poli(vinyl axetat) và polistiren.

• Nhờ phản ứng đehiđro hóa, buten được dùng để điều chế butađien $CH_2=CH-CH=CH_2$, từ đó sản xuất cao su nhân tạo.

2. Tổng hợp các hóa chất hữu cơ

• Nhờ phản ứng cộng và một số phản ứng khác, từ etilen người ta tổng hợp etanol, cloroetan (chất etyl hóa), 1,2-đicloroetan (dung môi và dùng trong tổng hợp hữu cơ)... ; từ propilen tổng hợp propan-2-ol ; glixerol,...

• Nhờ phản ứng oxi hóa, từ etilen tổng hợp axetanđehit (để sản xuất axit axetic), etilen oxit  (dùng trong tổng hợp hữu cơ).

Ngoài những ứng dụng trên, etilen còn được dùng làm chất kích thích cho trái cây mau chín.

II. ĐIỀU CHẾ

1. Điều chế trong công nghiệp

Trong công nghiệp người ta lấy etilen, propen và các buten từ khí crackinh dầu mỏ hoặc khí lò cốc (x. Chương IV).

Ngoài ra, etilen cũng như propen, các buten và các penten còn được điều chế từ ankan tương ứng nhờ phản ứng đehiđro hóa (x. Chương II).

2. Điều chế trong phòng thí nghiệm

a) Tách nước (đehiđrat hóa) từ phân tử ancol (x. Chương VI). Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[170-180^oC]{H_2SO_4\,đđ} CH_2=CH_2 + H_2O$$

b) Tách hiđro halogenua từ dẫn xuất halogen (x. Chương V). Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-Br \xrightarrow[\text{rượu etylic}]{NaOH} CH_2=CH_2 + HBr$$

c) Tách halogen từ dẫn xuất đihalogen (x. Chương V). Thí dụ :

$$Br-CH_2-CH_2-Br + Zn \longrightarrow CH_2=CH_2 + ZnBr_2$$

d) Ngưng tụ anđehit hoặc xeton với photphoni ylua

$$R^1R^2C=O + (C_6H_5)_3P=CR^3R^4 \longrightarrow R^1R^2C=CR^3R^4 + (C_6H_5)_3PO$$

Anđehit hoặc xeton — Photphoni ylua — Anken — Triphenylphotphin oxit

Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_2CH=O + (C_6H_5)_3P=CHCH_3 \longrightarrow CH_3[CH_2]_2CH=CHCH_3 + (C_6H_5)_3PO$$

BÀI TẬP

III-9 Nêu những ứng dụng quan trọng của etilen dưới dạng một sơ đồ với nhiều mũi tên xuất phát từ etilen.

III-10 Viết các phương trình phản ứng điều chế propen :

a) Từ 2-cloropropan. **b)** Từ propan.

III-11 Từ propan-1-ol điều chế :

a) 1,2,3-Tricloropropan. **b)** 1-Bromo-2-cloro-3-iođopropan.

§III-4 ANKAĐIEN

I. PHÂN LOẠI, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC

1. Phân loại và danh pháp

Ankađien (hay đien) là những hiđrocacbon không no có chứa hai liên kết đôi trong phân tử. Công thức chung C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$).

Tên IUPAC của ankađien tương tự tên của anken, chỉ thay đuôi *-en* bằng *-ađien*, kèm theo số chỉ vị trí của các nối đôi (xem thí dụ ở dưới).

Tùy theo vị trí tương hỗ của hai nối đôi người ta chia các ankađien thành ba loại :

a) Đien có hai nối đôi ở cách nhau ít nhất hai nối đơn, được gọi là **đien biệt lập**. Thí dụ :

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ Penta-1,4-đien ($t_s = 26^oC$)

b) Đien có hai nối đôi liền nhau, được gọi là **anlen**. Thí dụ :

$CH_2=C=CH_2$ — Propađien hay anlen (t_S : -34^oC)

$CH_3CH=C=CH_2$ — Buta-1,2-đien hay metylanlen (t_S : -10^oC)

c) Đien có hai nối đôi cách nhau chỉ một nối đơn, được gọi là ***đien liên hợp.*** Thí dụ :

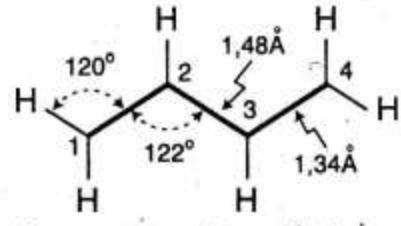
$CH_2=CH-CH=CH_2$ — Buta-1,3-đien hay đivinyl (t_S : -4^oC)

$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2$ — 2-Metylbuta-1,3-đien hay isopren (t_S : 34^oC)

Quan trọng hơn cả là các đien liên hợp.

2. Cấu trúc phân tử buta-1,3-đien

Tương tự etilen, phân tử buta-1,3-đien có những nguyên tử C_{sp^2} tạo nên những liên kết σ và liên kết π. Tất cả 9 liên kết σ đều nằm trên một mặt phẳng :



Tuy nhiên, các obitan *2p* trong phân tử butađien không những xen phủ nhau tạo thành liên kết π giữa các nguyên tử C_1-C_2 và C_3-C_4 mà còn xen phủ giữa các nguyên tử C_2-C_3. Do đó đã xuất hiện obitan π bao trùm tất cả bốn nguyên tử cacbon chứ không phải chỉ bao trùm hai cặp nguyên tử cacbon (x. Hình I-6).

Hiện tượng xen phủ obitan như trên được gọi là *hiện tượng liên hợp*, do đó butađien được coi là một đien liên hợp (x. thêm §I-5).

Do sự liên hợp, 4 nguyên tử C (và 6 nguyên tử H) nằm trên một mặt phẳng, và phân tử butađien tồn tại ở hai cấu dạng là *s-cis* (hai nối đôi ở cùng một phía đối với nối đơn C_2-C_3) và *s-trans* (hai nối đôi ở hai phía khác nhau) :

s-trans-Buta-1,3-đien ⇌ *s-cis*-Buta-1,3-đien

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA ĐIEN LIÊN HỢP

Tương tự anken, đien liên hợp có các phản ứng cộng, trùng hợp và oxi hóa. Ngoài ra còn một phản ứng vừa cộng vừa đóng vòng gọi là phản ứng Đinxơ-Anđơ.

1. Phản ứng cộng

a) Cộng hiđro : Khi có mặt chất xúc tác (Ni, Pt) hai phân tử hiđro có thể cộng vào phân tử butađien sinh ra butan :

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

Nếu dùng một lượng hạn chế hiđro, ở điều kiện êm dịu thì chỉ một phân tử hiđro cộng vào hoặc các vị trí 1,2 hoặc các vị trí 1,4. Thí dụ :

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 \xrightarrow[-12^oC]{Pd/Etanol} \begin{cases} CH_3CH_2CH=CH_2 \text{ (sản phẩm cộng 1,2) } 45\% \\ CH_3CH=CH-CH_3 \text{ (sản phẩm cộng 1,4) } 49\% \\ CH_3CH_2CH_2CH_3 \text{ (sản phẩm cộng 1,2,3,4) } 6\% \end{cases}$$

Để thực hiện phản ứng khử chọn lọc vào vị trí 1,4 có thể dùng chất khử là $Na(Hg)/C_2H_5OH$ hoặc Na/NH_3 lỏng.

b) Cộng halogen và cộng hiđro halogenua

Ankađien có thể cộng halogen (brom, clo) và hiđro halogenua tạo ra hỗn hợp gồm sản phẩm cộng-1,2 và sản phẩm cộng-1,4. Tỉ lệ hai sản phẩm đó phụ thuộc nhiệt độ phản ứng. Thí dụ :

$$CH_2=CHCH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[độ]{Nhiệt} \underset{\substack{| \\ Br}}{CH_2}-\underset{\substack{| \\ Br}}{CHCH=CH_2} + \underset{\substack{| \\ Br}}{CH_2}CH=\underset{\substack{| \\ Br}}{CHCH_2}$$

Nhiệt độ	sản phẩm cộng-1,2	sản phẩm-1,4
40^oC	20%	80%
-80^oC	80%	20%

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 + HBr \xrightarrow[độ]{Nhiệt} CH_3-\underset{\substack{| \\ Br}}{CHCH=CH_2} + CH_3CH=\underset{\substack{| \\ Br}}{CHCH_2}$$

Nhiệt độ	sản phẩm cộng-1,2	sản phẩm-1,4
40^oC	20%	80%
-80^oC	80%	20%

Nếu đun sản phẩm cộng-1,2 lên 40^oC, nó sẽ chuyển thành sản phẩm cộng -1,4 theo một cân bằng.

Sở dĩ phản ứng có thể cho cả sản phẩm cộng-1,2 và sản phẩm cộng-1,4 vì theo cơ chế cộng electrophin đã tạo ra cacbocation liên hợp, trong đó điện tích dương được giải tỏa :

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} + H^{(+)} \longrightarrow CH_3-\overset{(+)}{CH}-CH=CH_2 \equiv CH_3-\overset{\delta+}{CH}=CH=\overset{\delta+}{CH_2}$$

Vì vậy, $Br^{(-)}$ có thể cộng vào C_2 (tạo sản phẩm cộng-1,2) hoặc vào C_4 (tạo sản phẩm cộng-1,4).

Ở nhiệt độ -80^oC phản ứng cộng-1,2 xảy ra nhanh hơn, song ở 40^oC sản phẩm cộng-1,4 lại bền hơn.

2. Phản ứng trùng hợp

Khi có mặt chất xúc tác hoặc chất khơi mào, các đien liên hợp đơn giản như butađien, isopren tham gia phản ứng trùng hợp tạo thành polime dùng làm cao su nhân tạo. Thí dụ :

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[p,t^o]{\text{Na hoặc peroxit}} \left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_n$$

Thực ra trong điều kiện trên, phản ứng trùng hợp xảy ra đồng thời theo kiểu 1,4 và 1,2 tạo thành polime có mạch nhánh.

Người ta có thể chọn điều kiện thích hợp để phản ứng trùng hợp chỉ xảy ra theo kiểu 1,4 tạo thành polime có giá trị cao (chỉ có cấu trúc *cis* hoặc chỉ có cấu trúc *trans*). Thí dụ :

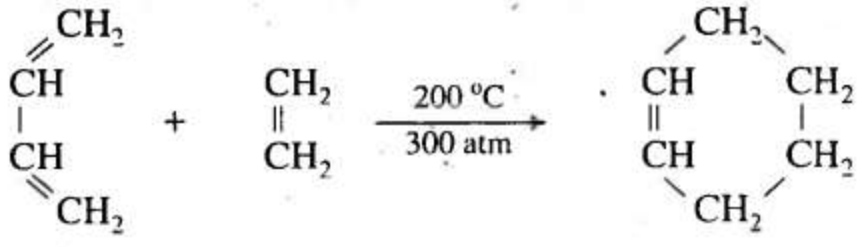
$$n\ CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{TiCl_4,\ Al(C_2H_5)_3} \left(\begin{array}{cc} H & H \\ \diagdown & \diagup \\ C=C & \\ \diagup & \diagdown \\ CH_2 & CH_2 \end{array}\right)_n$$

Butađien

cis-1,4-Polibutađien

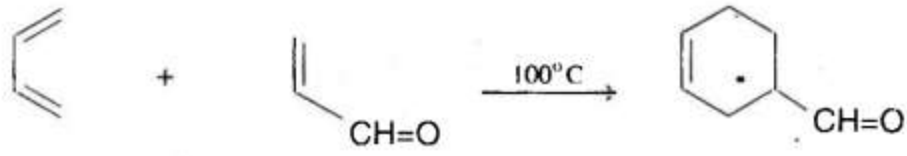
3. Phản ứng cộng-đóng vòng Đinxơ-Anđơ

Đây là phản ứng cộng-1,4 của một liên kết bội (thường là C=C) của hợp phần gọi là *đienophin* vào một *đien* liên hợp để tạo ra hợp chất vòng 6 cạnh. Thí dụ đơn giản nhất là phản ứng cộng etilen vào buta-1,3-đien :



Đien Đienophin Sản phẩm (Xiclohexen)

Nếu trong phân tử đien có nhóm thế đẩy electron (CH_3, CH_3O ...) còn trong phân tử đienophin có nhóm thế hút electron (–COOH, –CH=O, –C≡N...) thì phản ứng diễn ra dễ dàng hơn. Thí dụ :



Buta-1,3-đien Propenal Xiclohexe-3-en-1-cacbanđehit

III. ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ ĐIEN LIÊN HỢP

1. Buta-1,3-đien

a) Đehiđro hóa butan và buten ở nhiệt độ cao có mặt chất xúc tác (Cr_2O_3/Al_2O_3) :

$$\underset{\text{Butan}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[-H_2]{\text{xt, 600 °C}} \left\{ \begin{array}{c} CH_3CH{=}CHCH_3 \\ (66\%) \\ CH_3CH_2CH{=}CH_2 \\ (34\%) \end{array} \right\} \xrightarrow[-H_2]{\text{xt, 600 °C}} \underset{\text{Buta-1,3-đien}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

b) Đehiđro hóa-đehiđrat hóa etanol nhờ hỗn hợp xúc tác (ZnO hoặc MgO và Al_2O_3) :

$$CH_3CH_2OH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{xt} CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

Ngoài ra, có thể điều chế buta-1,3-đien từ butan-1,3-điol (tách nước), từ axetilen và fomanđehit (cộng hợp, hiđro hoá rồi đehiđrat hoá), v.v...

2. Isopren

a) Đehiđro hóa isopentan và isopenten (sản phẩm crackinh dầu mỏ) :

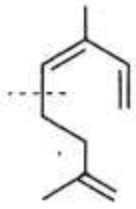
$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2]{xt,600^oC} CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_3 \ldots \xrightarrow[-H_2]{xt,650^oC} CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

b) Ngoài ra, có thể điều chế isopren từ axetilen và axeton (cộng hợp, hiđro hoá rồi đehiđrat hoá)....

IV. KHÁI NIỆM VỀ TECPEN HIĐROCACBON

Tecpen, theo nghĩa hẹp, là tên gọi một nhóm hiđrocacbon, đa số là không no, thường gặp trong giới thực vật, nhất là trong các tinh dầu thảo mộc. Những

hiđrocacbon nầy (được gọi là *tecpen-hiđrocacbon*) có công thức chung $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$) và có mạch cacbon, dù là mạch hở hay mạch vòng, đều dường như do các đơn vị isopren C_5H_8 nối với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi". Thí dụ (các đường ----- chỉ chỗ nối giữa các đơn vị isopren) :



Oximen $C_{10}H_{16}$
(trong tinh dầu lá húng quế)

Limonen $C_{10}H_{16}$
(trong tinh dầu vỏ bưởi, cam...)

α-Pinen $C_{10}H_{10}$
(trong tinh dầu thông)

Theo nghĩa rộng, tecpen còn bao gồm cả *các dẫn xuất chứa oxi của tecpen-hiđrocacbon* như ancol, anđehit, xeton (xem Bài đọc thêm số VIIb).

Để lấy tecpen từ thực vật, phương pháp thường dùng nhất là chưng cất lôi cuốn với hơi nước để thu tinh dầu, sau đó chưng cất tinh dầu dưới áp suất thấp.

Tecpen được dùng nhiều làm hương liệu trong công nghiệp mĩ phẩm và công nghiệp thực phẩm; ngoài ra còn được dùng để sản xuất dược phẩm và nhiều sản phẩm khác.

BÀI TẬP

III-12 Ankađien là gì ? Viết công thức cấu tạo và gọi tên (IUPAC) các ankađien có công thức phân tử :

a) C_4H_6 ; **b)** C_5H_8 ; **c)** C_6H_{10}.

Trong trường hợp có đồng phân cấu hình, hãy viết công thức của các dạng cấu hình đó.

III-13 Viết phương trình phản ứng giữa các chất sau đây theo tỉ lệ số mol là 1 : 1 :

a) $CH_3CH=CHCH=CHCH_3 + Br_2$ **c)** $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2 + CH_2=CHCOOH$

b) $CH_3CH=CHCH=CHCH_3 + HBr$ **d)** $CH_2=CHCH=CH-CH_3 + CH_2=CHC\equiv N$

III-15 Ankađien **A** có công thức phân tử C_8H_{14}, tác dụng với HBr theo tỉ lệ mol 1 : 1 sinh ra **B**. Khi đun nóng với $KMnO_4$ trong môi trường axit sinh ra 3 sản phẩm hữu cơ là CH_3-COOH, $(CH_3)_2C=O$ và $HOOC-CH_2-COOH$.

a) Xác định cấu tạo của **A** và **B**.

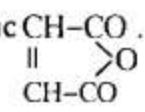
b) Gọi tên **A** và cho biết **A** có đồng phân hình học hay không.

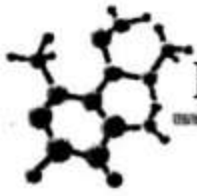
III-15 Cho hơi của 120 lít rượu etylic 96° đi qua hỗn hợp xúc tác gồm Al_2O_3 và ZnO ở 500^oC. Viết phương trình phản ứng và tính khối lượng buta-1,3-đien thu được biết hiệu suất là 60%, khối lượng riêng của rượu etylic nguyên chất là 0,8 g/ml.

III-16 Trong tinh dầu hoa hồng có chất geraniol *trans*-$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2OH$. Dùng chất xúc tác H_2SO_4, có thể chuyển geraniol thành miaxen $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH{=}CH_2$ và oximen $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$.

a) Gọi tên miaxen và oximen theo danh pháp hệ thống của IUPAC.

b) Trình bày cơ chế chuyển hoá geraniol thành miaxen và oximen.

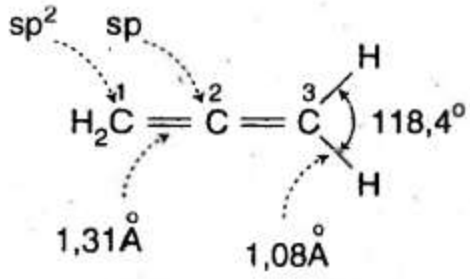
c) Đun nóng miaxen và oximen với anhiđrit maleic  . Viết các phương trình phản ứng.

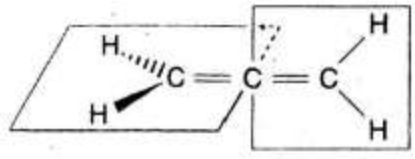


BÀI ĐỌC THÊM SỐ IIIb

CẤU TRÚC VÀ ĐỘ BỀN CỦA ANLEN

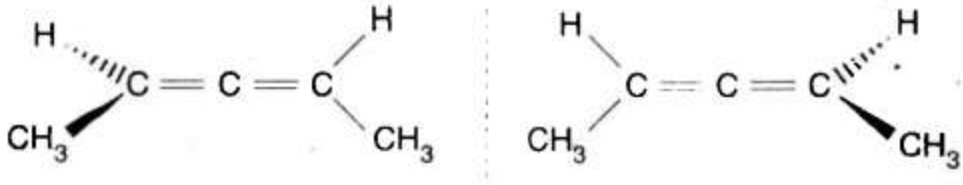
Anlen có công thức cấu tạo $CH_2{=}C{=}CH_2$. Trong phân tử này có một nguyên tử C_{sp} và hai nguyên tử C_{sp^2} ; ba nguyên tử cacbon đó nằm trên một đường thẳng, nhưng toàn bộ phân tử thì không phẳng vì các mặt phẳng HC_1H và HC_3H vuông góc với nhau :





Hệ hai liên kết π trong phân tử anlen không phải là liên hợp. Các electron *p* xen phủ nhau từng cặp như sau :

Do cấu trúc không phẳng như trên, các dẫn xuất 1,3-hai lần thế của anlen tồn tại ở hai dạng đối xứng nhau qua mặt phẳng và không thể lồng chập nhau. Thí dụ penta-2,3-đien (một đồng đẳng của anlen) có hai dạng sau đây :



Mặt phẳng

Loại đồng phân này sẽ được trình bày ở bài đọc thêm số VIII.b.

Các anlen đều kém bền so với dien liện hợp. Điều này thể hiện ở nhiệt hiđro hoă cao của anlen. Thí dụ ΔH^0_{hidro} của $CH_2=C=CH_2$ là –295 kJ/mol, trong khi ΔH^0_{hidro} của $CH_2=CH-CH=CH_2$ chỉ là –237 kJ/mol.

§III-5 ANKIN

I. DANH PHÁP, ĐỒNG PHÂN VÀ CẤU TRÚC

Ankin là những hiđrocacbon không no có chứa liên kết ba trong phân tử. Công thức chung C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$). Chất tiêu biểu đơn giản nhất là axetilen CH≡CH.

Tên thông thường của ankin : *tên gốc hiđrocacbon + axetilen.* Thí dụ : $CH_3C{\equiv}CH$ metylaxetilen ; $CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$ etylmetylaxetilen.

Tên IUPAC của ankin *xuất phát từ tên ankan tương ứng* chỉ đổi *-an* thành *-in* và có thêm số chỉ vị trí của liên kết ba khi cần thiết. Thí dụ :

$CH{\equiv}CH$	Etin	(t_s –84°C)
$CH{\equiv}CCH_3$	Propin	(t_s –23°C)
$CH{\equiv}CCH_2CH_3$	But-1-in	(t_s 8°C)
$CH_3C{\equiv}CCH_3$	But-2-in	(t_s 27°C)
$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$	Pent-1-in	(t_s 40°C)

Khi trong phân tử có hai hoặc nhiều nối ba, ta dùng các hậu tố *-adiin, -atriin, v.v...* Thí dụ $CH{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}CH$ hexa-1,5-điin. Nếu có mặt cả nối ba và nối đôi ta dùng hậu tố *-enin.* Thí dụ : $CH{\equiv}CCH_2CH{=}CHCH_3$ hex-4-en-1-in ; $CH{\equiv}CCH_2CH_2CH{=}CH_2$ hex-1-en-5-in.

Tên của gốc (nhóm) hoá trị một được hình thành bằng cách tổ hợp tên của ankin với hậu tố *-yl.* Thí dụ : CH≡C– etinyl, $CH{\equiv}CCH_2$- prop-2-in-1-yl.

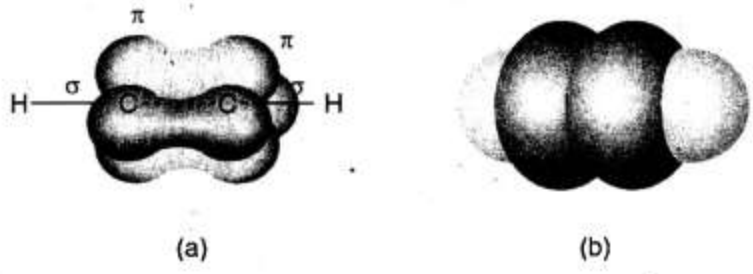
Các ankin từ butin trở lên có *đồng phân về vị trí nối ba*, từ pentin trở lên có *đồng phân về mạch cacbon.* Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$ $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}C{\equiv}CH$ $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3$

Pent-1-in 3-Metylbut-1-in Pent-2-in

Ankin không có đồng phân hình học.

Trong phân tử ankin có liên kết ba do hai nguyên tử C_{sp} tạo nên mà xét về độ âm điện thì $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$. Vì vậy trong một phân tử như axetilen hai nguyên tử C và hai nguyên tử H nằm trên một đường thẳng, độ dài liên kết C≡C chỉ bằng 1,20Å, liên kết C_{sp}–H phân cực mạnh hơn liên kết C_{sp^2}–H.



(a) (b)

Hình III-2 a) Các liên kết σ và π trong phân tử axetilen ;
b) Mô hình phân tử axetilen.

Năng lượng của liên kết ba bằng 813 kJ/mol nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của ba liên kết đơn σ (3 × 348 = 1044 kJ/mol). Điều đó chứng tỏ rằng cũng như liên kết π trong etilen, liên kết π trong ankin linh động và dễ đứt ra trong phản ứng hóa học.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Tương tự anken, do có các liên kết π, ankin dễ tham gia phản ứng cộng và phản ứng oxi hóa. Ngoài ra, do sự phân cực của liên kết C_{sp}–H các ank-1-in còn tham gia phản ứng thế hiđro thể hiện tính axit yếu của C_{sp}–H.

1. Phản ứng cộng

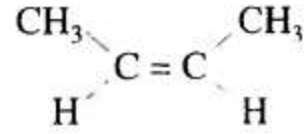
a) Cộng hiđro : Khi có mặt chất xúc tác Ni hoặc Pt nung nóng, ankin tác dụng với hiđro sinh ra anken rồi ankan tương ứng. Thí dụ :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[xt]{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[xt]{H_2} CH_3{-}CH_3$$

Nếu dùng chất xúc tác là Pd, nhất là khi có mặt $PbCO_3$ hoặc $BaSO_4$, phản ứng sẽ dừng ở giai đoạn tạo thành anken. Thí dụ :

$$CH\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd/PbCO_3} CH_2=CH_2$$

$$CH_3C\equiv CCH_3 + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb\,CO_3}$$



But-2-in *cis*-But-2-en

b) Cộng halogen (clo và brom) : Clo và brom cũng dễ dàng cộng vào nối ba theo hai giai đoạn. Thí dụ :

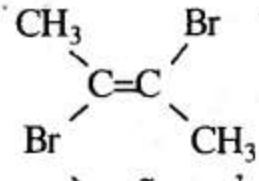
$$CH\equiv CH \xrightarrow{Br_2} CHBr=CHBr \xrightarrow{Br_2} CHBr_2-CHBr_2$$

1,2-Đibromoeten 1,1,2,2-Tetrabromoetan

Giai đoạn sau xảy ra khó khăn hơn giai đoạn trước. Nói chung ankin làm mất màu nước brom chậm hơn anken.

Khác với phản ứng cộng H_2/Pd, trong phản ứng cộng halogen hai nguyên tử halogen cộng vào nối ba từ hai phía khác nhau. Thí dụ :

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + Br_2 \longrightarrow$$



c) Cộng hiđro halogenua : Phản ứng cộng này cũng xảy ra hai giai đoạn, và giai đoạn sau khó khăn hơn giai đoạn trước. Thí dụ :

$$CH\equiv CH \xrightarrow[xt]{HCl} CH_2=CH-Cl \xrightarrow[xt]{HCl} CH_3-CHCl_2$$

Axetilen Vinyl clorua 1,1-Đicloroetan

Trong kĩ thuật người ta điều chế vinyl clorua từ axetilen bằng cách cho hỗn hợp có cùng số mol C_2H_2 và HCl đi qua chất xúc tác $HgCl_2$ ở $150 \div 200^oC$.

Phản ứng cộng của các đồng đẳng của axetilen tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_3C\equiv CH \xrightarrow[15^oC]{HBr} CH_3[CH_2]_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3[CH_2]_3\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}CH_3$$

Hex-1-in 2-Bromohex-1-en 2,2-Đibromohexan

d) Một số phản ứng cộng khác

• Cộng *nước* :

$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} [CH_2=CH-OH] \longrightarrow CH_3-CH=O$$

Axetilen Nước Ancol vinylic không bền Axetanđehit

Các đồng đẳng của axetilen cộng nước sinh ra xeton. Thí dụ :

$$CH_3C\equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} [CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$$

• Cộng *hiđro xianua* :

$$CH\equiv CH + H-CN \xrightarrow{CuCl_2+NH_3} CH_2=CH-C\equiv N$$

Hiđro xianua Vinyl xianua (Acrilonitrin)

• Cộng *axit axetic* :

$$CH\equiv CH + CH_3COOH \xrightarrow{Zn(CH_3COO)_2} CH_2=CH-OCOCH_3$$

Vinyl axetat

Ba phản ứng cộng trên được áp dụng trong công nghiệp.

2. Phản ứng oligome hóa

Do có liên kết ba trong phân tử axetilen có thể tham gia phản ứng trùng hợp một số ít phân tử (gọi là phản ứng oligome hóa). Thí dụ :

$$2CH\equiv CH \xrightarrow[\text{đime hoá}]{Cu_2Cl_2\ ;\ 80^oC} CH_2=CH-C\equiv CH$$

Vinylaxetilen (But-1-en-3-in)

$$3CH\equiv CH \xrightarrow[\text{trime hoá}]{\text{C hoạt tính, } 600^oC}$$

Benzen

BÀI ĐỌC THÊM SỐ IIIc

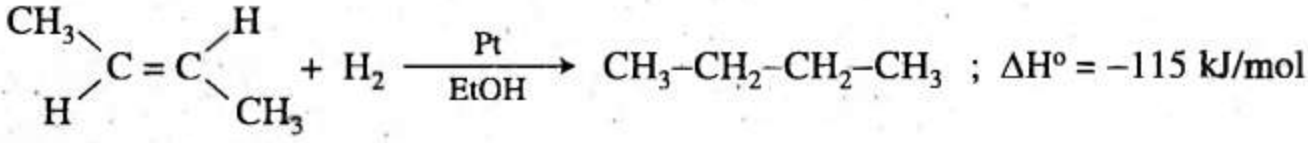
NHIỆT HIĐRO HOÁ ĐỘ BỀN TƯƠNG ĐỐI CỦA ANKEN VÀ ANKIN

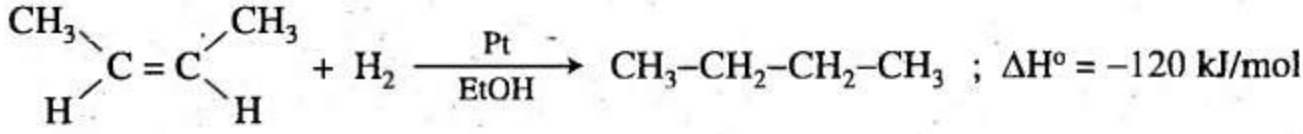
Các phản ứng hiđro hoá anken và ankin trên xúc tác kim loại là những phản ứng toả nhiệt. Biến thiên entanpi (ΔH^o) của phản ứng là *nhiệt hiđro hoá*. Tương tự như thiêu nhiệt, nhiệt hiđro hoá được dùng để đánh giá độ bền tương đối của các anken và các ankin.

1. Anken

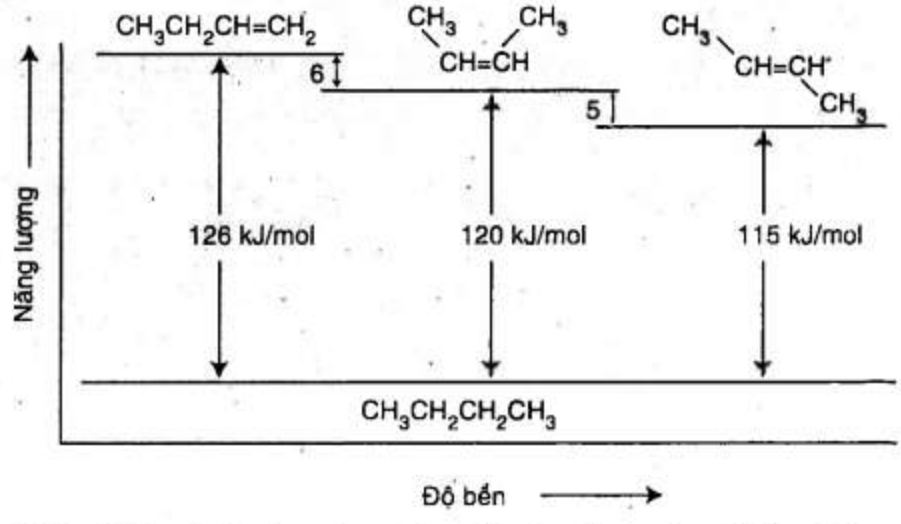
Hiđro hoá but-1-en và các đồng phân but-2-en đều cho sản phẩm là butan, song nhiệt hiđro hoá không giống nhau :

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow[EtOH]{Pt} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \Delta H^o = -126\ kJ/mol$$





Sự khác nhau về ΔH^o nói lên sự khác nhau về độ bền của anken :



So sánh nhiệt hiđro hoá của các anken khác nhau cho thấy trình tự tăng độ bền tương đối của các anken như sau :

$$CH_2=CH_2 < RCH=CH_2 < R_2C=CH_2 < \begin{matrix} R & & R \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix} < \begin{matrix} R & & H \\ & C=C & \\ H & & R \end{matrix} < RCH=CR_2 < R_2C=CR_2$$

Như vậy, đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*, càng nhiều nhóm ankyl ở cacbon mang nối đôi, độ bền của anken càng tăng.

2. Ankin

Hiđro hoá but-1-in và but-2-in đều cho sản phẩm là butan, song nhiệt hiđro hoá không giống nhau :

$$CH_3-CH_2-C\equiv CH+2H_2 \xrightarrow{xt} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad \Delta H^o = -291\ kJ/mol$$

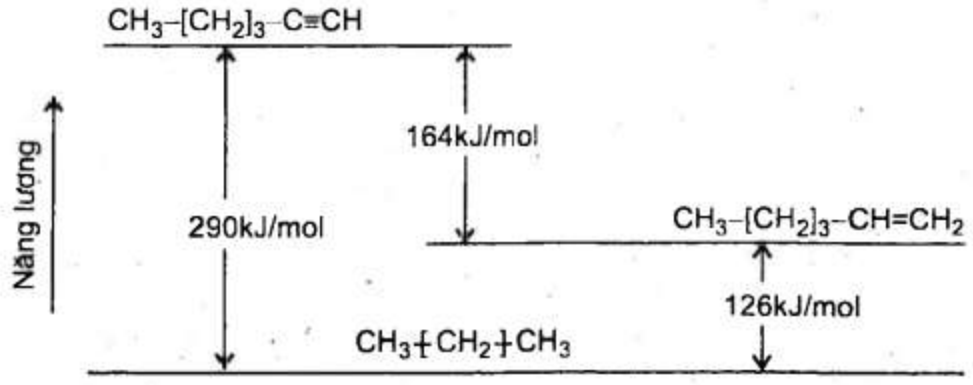
$$CH_3-C\equiv C-CH_3+2H_2 \xrightarrow{xt} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad \Delta H^o = -272\ kJ/mol$$

Từ các số liệu trên ta thấy rằng but-2-in bền hơn but-1-in chừng 19 kJ/mol. Có thể nói rằng nhóm ankyl ở cacbon mang liên kết ba làm tăng độ bền của ankin.

Trong quá trình hiđro hoá ankin thành ankan, chất trung gian là anken.

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[xt]{H_2} R-CH=CH-R' \xrightarrow[xt]{H_2} R-CH_2CH_2-R'$$

Nhiệt hiđro hoá của hai giai đoạn trên không giống nhau. Thí dụ hiđro hoá hex-1-in và hex-1-en thành hexan :



Các dữ kiện trên cho thấy giai đoạn hiđro hoá thứ nhất của ankin toả nhiệt nhiều hơn giai đoạn thứ hai (chuyển anken thành ankan), ankin có dự trữ năng lượng cao hơn anken và đương nhiên hơn cả ankan. Năng lượng cao của axetilen sẽ toả ra khi đốt axetilen bằng oxi, nhờ đó ngọn lửa của đèn xì axetilen–oxi có thể đạt tới nhiệt độ 3000°C.

3. Phản ứng thế bằng ion kim loại

Do sự phân cực của $C_{sp} \leftarrow H$ các ank-1-in có hiđro linh động hơn ở anken và ankan cho nên có thể tham gia phản ứng thế nguyên tử H bằng kim loại. Thí dụ :

$$2CH\equiv CH + 2Na \longrightarrow 2CH\equiv CNa + H_2$$

Axetilen — Natri axetilua

Có thể thay Na bằng $NaNH_2$ (natri amiđua).

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

Axetilen (từ $AgNO_3$ và NH_3) Bạc axetilua

Phản ứng này được dùng để nhận ra các ank-1-in.

4. Phản ứng oxi hóa

a) Phản ứng cháy : Các ankin cháy trong không khí, tỏa nhiệt mạnh :

$$C_nH_{2n-2} + \left(\frac{3n-1}{2}\right)O_2 \xrightarrow{đốt} nCO_2 + (n-1)H_2O$$

Thí dụ : $CH{\equiv}CH + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -1320\ kJ/mol$

Hỗn hợp axetilen-oxi theo tỉ lệ mol 1,0:2,5 là một hỗn hợp nổ mạnh.

b) Phản ứng oxi hóa bởi $KMnO_4$: Tương tự anken, ankin dễ bị oxi hóa bởi $KMnO_4$. Thí dụ : khi cho axetilen sục vào dung dịch $KMnO_4$ trong nước, màu tím mất đi và xuất hiện kết tủa MnO_2 (nâu đen) đồng thời sinh ra các sản phẩm như CO_2, HOOC-COOH, v.v....

Phản ứng này của axetilen diễn ra chậm hơn etilen.

c) Phản ứng với ozon : Ankin phản ứng với ozon rồi thủy phân sinh ra axit cacboxylic. Khi ấy mạch cacbon bị đứt ở chỗ nối ba. Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_3C{\equiv}CH \xrightarrow[b)H_2O]{a)O_3/CCl_4/0^oC} CH_3[CH_2]_3COOH + HCOOH$$

Hex-1-in Axit pentanoic. Axit fomic

Phản ứng này được dùng để xác định cấu tạo ankin.

III. ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ AXETILEN

1. Ứng dụng

Axetilen được dùng chủ yếu trong các lĩnh vực sau :

a) Nhiên liệu

Nhờ khả năng tỏa nhiệt mạnh khi cháy, axetilen được dùng làm nhiên liệu cho đèn xì để hàn và cắt kim loại.

Nhờ khả năng tỏa sáng khi đốt cháy, axetilen được dùng làm nhiên liệu cho đèn "đất" (dùng đất đèn CaC_2).

b) Tổng hợp monome để sản xuất polime

Nhờ các phản ứng cộng HCl, HC≡N, CH_3COOH, v.v... axetilen được dùng để tổng hợp nhiều monome (để sản xuất chất dẻo và tơ sợi) như vinyl clorua, vinyl xianua, vinyl axetat, ankyl vinyl ete, v.v...

Từ axetilen có thể điều chế vinyl axetilen $CH_2=CH-C\equiv CH$ (nhờ đime hóa) rồi cloropren $CH_2=CH-CCl=CH_2$ (nhờ cộng HCl), đây là monome để sản xuất cao su cloropren.

c) Tổng hợp hóa chất cơ bản

Nhờ phản ứng cộng nước, từ axetilen điều chế được anđehit axetic $CH_3CH=O$, rồi axit axetic CH_3COOH và nhiều hóa chất khác.

Ngoài ra axetilen và các đồng đẳng còn được dùng trong tổng hợp hữu cơ nói chung.

2. Điều chế

a) Thủy phân canxi cacbua

Cho canxi cacbua (đất đèn) tác dụng với nước sinh ra axetilen :

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Phương pháp này được dùng trong phòng thí nghiệm và là phương pháp chủ yếu trong công nghiệp trước đây. Axetilen điều chế theo phương pháp này có nhiều tạp chất như H_2S, NH_3, PH_3 , v.v....

Canxi cacbua được sản xuất bằng cách nung canxi oxit với than trong lò điện ở nhiệt độ cao trên 2000°C :

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO \qquad \Delta H = 464 \text{ kJ/mol}$$

b) Nhiệt phân metan

Phương pháp sản xuất axetilen rất quan trọng trong công nghiệp hiện nay là nung nóng nhanh metan với một lượng nhỏ oxi ở khoảng 1500°C :

$$2CH_4 \longrightarrow CH\equiv CH + 2H_2 \qquad \Delta H = 397 \text{ kJ/mol}$$

Oxi được dùng để đốt cháy một phần metan, cung cấp thêm nhiệt cho phản ứng.

Muốn điều chế các đồng đẳng của axetilen người ta thường áp dụng các phương pháp sau :

• *Tách HX từ dẫn xuất 1,1- hoặc 1,2-đihalogen.* Thí dụ :

$$\underset{\text{1,1-Đicloropropan}}{CH_3CH_2CHCl_2} \xrightarrow[-HCl]{KOH/\text{ancol}} CH_3CH=CHCl \xrightarrow[-HCl]{NaNH_2} \underset{\text{Propin}}{CH_3C\equiv CH}$$

• *Ankyl hoá natri axetilua.* Thí dụ :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} CH{\equiv}CNa \xrightarrow[-NaI]{CH_3CH_2I} CH{\equiv}CCH_2CH_3$$

Axetilen — But-1-in

BÀI TẬP

III-17 Có các hiđrocacbon mạch hở chứa 5C. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên chúng, sau đó chỉ rõ những chất có đồng phân cấu hình.

a) Loại có một liên kết ba ;

b) Loại có hai liên kết ba ;

c) Loại có một liên kết ba và một liên kết đôi.

III-18 Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi cho propin tác dụng với các chất sau :

a) $H_2/Pd–PbCO_3$

b) Br_2/ CCl_4 (lấy dư)

c) HCl (lấy dư)

d) $AgNO_3$/ amoniac

e) Dung dịch Hg^{2+}

g) C hoạt tính, 600°C.

III-19 Hãy phân biệt các hiđrocacbon sau bằng phản ứng hóa học :

a) Axetilen và metan ;

b) Axetilen và etilen ;

c) Axetilen, etilen và metan ;

d) But-1-in và but-2-in

III-20 Dẫn 2,116 lít (đktc) hỗn hợp khí gồm C_2H_2, C_2H_4 và CH_4 lần lượt đi qua bình A chứa $AgNO_3$ (dư) trong amoniac, rồi qua bình B chứa dung dịch Br_2 (dư) trong CCl_4. Ở bình A sinh ra 3,6 gam kết tủa, khối lượng bình B tăng thêm 0,84 gam.

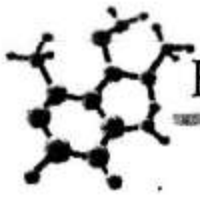
Tính thành phần % theo khối lượng của hỗn hợp khí trên, giả sử các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

III-21 Trình bầy các ứng dụng quan trọng của axetilen bằng một sơ đồ với nhiều mũi tên xuất phát từ axetilen.

Có thể thay axetilen bằng etilen trong những trường hợp nào ? Giải thích và minh họa bằng phương trình phản ứng.

III-22 Nêu những phương pháp quan trọng điều chế axetilen trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm.

III-23 Hợp chất **A** ($C_{14}H_{25}Br$) được điều chế từ CH≡CNa và $Br[CH_2]_{12}Br$. Cho **A** tác dụng với $NaNH_2$ thu được **B** ($C_{14}H_{24}$). Ozon phân **B** cho $HOOC[CH_2]_{12}COOH$. Hiđro hoá **B** nhờ chất xúc tác Pd thu được **C** ($C_{14}H_{26}$), còn nếu dùng chất xúc tác Ni thì được **D** (C_4H_{28}). Nếu khử hoá **B** bằng Na/NH_3 thì được **E** ($C_{14}H_{26}$). Tìm công thức cấu trúc của **A**, **B**, **C**, **D** và **E**.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ IIId

ĐỒNG PHÂN HÌNH HỌC

Đồng phân hình học là loại đồng phân không gian do sự phân bố khác nhau của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử ở hai bên liên kết đôi hay vòng no. Thí dụ : *cis*-but-2-en và *trans*-but-2-en (x. §III-1), *cis*-1,2-đimetylxiclopropan và *trans*-1,2-đimetylxiclopropan (x. §II-1).

1. Các trường hợp xuất hiện đồng phân hình học

Điều kiện *cần* và *đủ* để xuất hiện đồng phân hình học là :

• Phân tử phải có liên kết đôi (một hay nhiều liên kết đôi) hoặc có vòng no.

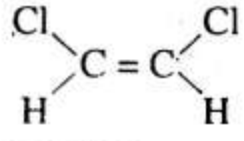
• Ở mỗi nguyên tử cacbon của liên kết đôi và ở ít nhất hai nguyên tử cacbon của vòng no phải có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau :

$abC = Ccd$ $\qquad$ $abC - Ccd$

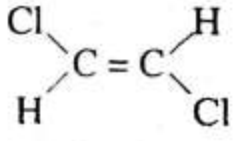
$a \neq b$ và $c \neq d$

a) Trường hợp có một liên kết đôi

• Hệ $abC{=}Ccd$ sẽ có hai đồng phân hình học nếu $a \neq b$ và $c \neq d$. Thí dụ :

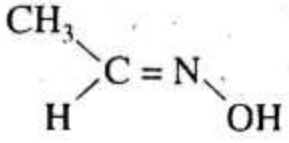


cis-1,2-Đicloroeten

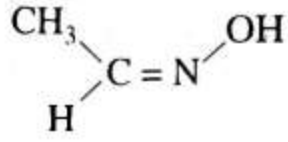


trans-1,2-Đicloroeten

• Hệ $abC{=}Nc$ cũng có hai đồng phân hình học nếu $a \neq b$. Thí dụ :

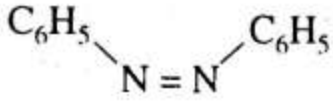


syn-Axetanđoxim

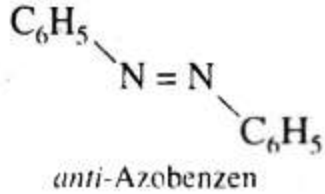


anti-Axetanđoxim

• Hệ $aN{=}Nb$ dù $a = b$ hay $a \neq b$ đều có hai đồng phân hình học. Thí dụ :



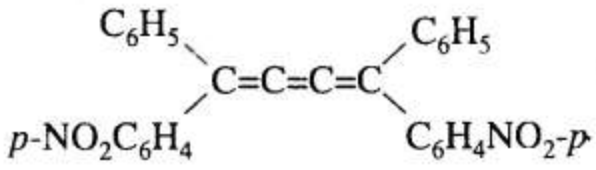
syn-Azobenzen



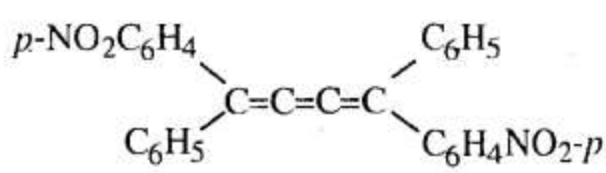
anti-Azobenzen

b) Trường hợp có nhiều liên kết đôi

• *Hệ có một số lẻ liên kết C=C liền nhau* : *ab*C=C=C=C*cd*, nếu $a \neq b$ và $c \neq d$ sẽ có hai đồng phân hình học. Thí dụ :



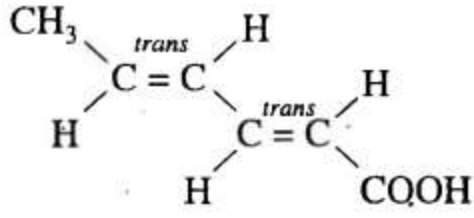
dạng *cis*–



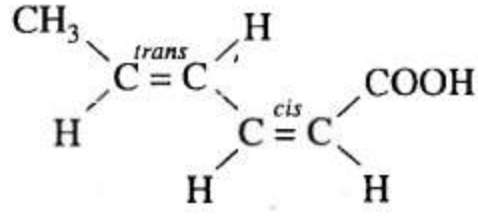
dạng *trans*–

• *Hệ có nhiều liên kết C=C liên hợp*

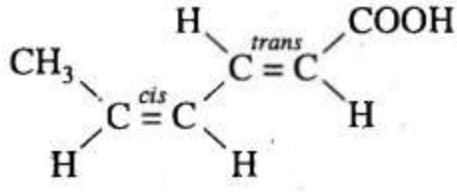
Hệ *ab*C=CH–(–CH=CH–)$_{n-2}$–CH=C*cd*, số đồng phân là 2^n nếu C*ab* ≠ C*cd*. Thí dụ : $CH_3CH=CH-CH=CH-COOH$ có 4 đồng phân hình học là :



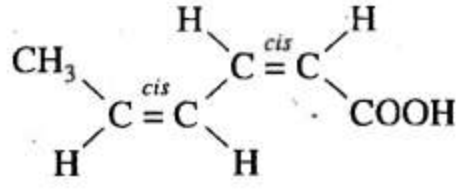
dạng *trans,trans*–



dạng *trans,cis*–

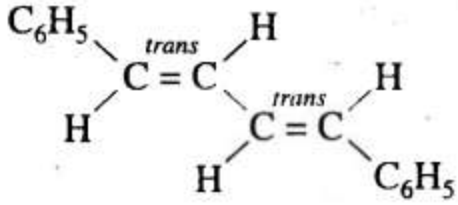


dạng *cis,trans*–

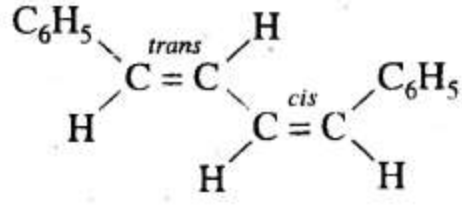


dạng *cis,cis*–

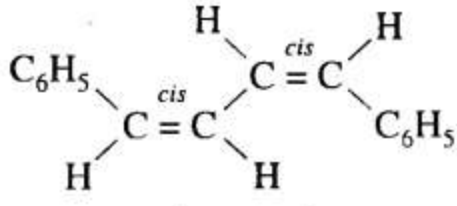
Hệ *ab*C=CH–CH=CH–$_{n-2}$CH=C*ab*, số đồng phân ít hơn 2^n. Thí dụ : $C_6H_5CH=CH-CH=CHC_6H_5$ chỉ có 3 đồng phân hình học là :



dạng *trans,trans*–



dạng *trans,cis*–

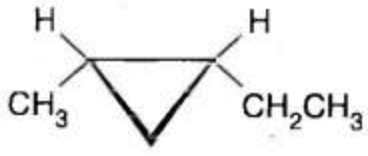


dạng *cis,cis*–

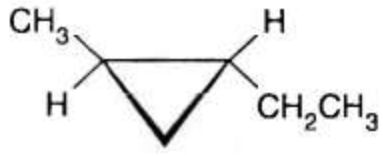
• *Hệ có nhiều liên kết đôi biệt lập* : mỗi nối đôi có thể ở dạng *cis* hoặc *trans*, tương tự hệ các nối đôi liên hợp. Cao su thiên nhiên là một hệ có rất nhiều nối đôi song các nối đôi đó đều ở dạng *cis* (x. §XIII-2).

c) Trường hợp các hợp chất vòng no

• Dẫn xuất 1,2- hai lần thế của xiclopropan có hai đồng phân hình học. Thí dụ :

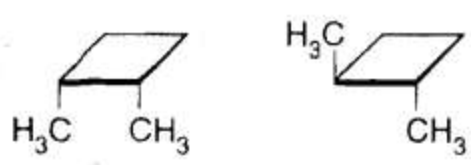


cis-1-Etyl-2-metylxiclopropan

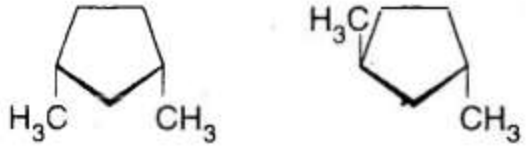


trans-1-Etyl-2-metylxiclopropan

Các vòng xiclobutan và xiclopentan được coi như phẳng cho nên các dẫn xuất 1,2- hay 1,3- hai lần thế của chúng cũng có hai đồng phân hình học. Thí dụ :

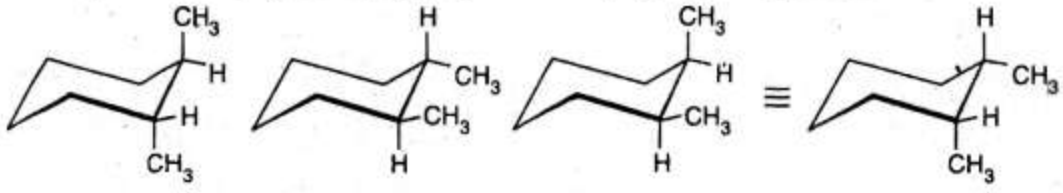


cis và *trans* -1,2-Đimetylxiclobutan



cis và *trans* -1,3-Đimetylxiclopentan

• Các dẫn xuất 1,2-, 1,3- và 1,4–hai lần thế của xiclohexan : Vấn đề đồng phân hình học có liên quan với cấu dạng của dạng ghế nên rất phức tạp, cần xem bài đọc thêm số IIb về cấu dạng của xiclohexan. Thí dụ 1,2–đimetylxiclohexan có ba đồng phân *cis/trans*, vì hai dạng *cis*–1,2(*e*, a) và cis–1,2(*a*, *e*) đồng nhất.



trans-1,2 (*a*,*a*) *trans*-1,2 (*e*,*e*) *cis*-1,2 (*a*,*e*) *cis*-1,2 (*e*,*a*)

Trong khi đó, 1-etyl-2-metylxiclohexan có đủ bốn đồng phân *cis*/*trans*, vì các dạng *cis*-1,2(*a*, *e*) và *cis*-1,2(*e*, *a*) không đồng nhất.

2. Cách gọi tên các dạng đồng phân hình học

a) Hệ danh pháp cis / trans

Theo hệ danh pháp này, những dạng có hai nhóm thế được phân bố ở cùng một phía đối với liên kết đôi C=C thì được gọi là *cis*, còn những dạng có hai nhóm thế ở hai phía khác nhau được gọi là *trans* (xem các thí dụ ở trên). Hệ danh pháp *cis/trans* gặp khó khăn trong các trường hợp như ClBrC=CBrI hoặc $CH_3(C_2H_5)C{=}C(C_2H_5)$*iso*-$C_3H_7$, v.v....

b) Hệ danh pháp syn/anti

Hệ danh pháp này thường áp dụng cho các hợp chất không no của nitơ (xem các thí dụ ở trên). Đối với oxim của anđehit RCH=NOH nếu H ở C_{sp^2} và OH được

phân bố ở hai phía khác nhau đối với nối đôi thì được gọi là *anti* (có nghĩa là *đối*) nếu ở cùng một phía thì được gọi là *syn* (nghĩa là *cùng*). Cách quy ước này tỏ ra không bình thường vì trong trường hợp các anken RCH= CHR' người ta xét vị trí tương đối của R và R' để xác định *cis/trans* chứ không xét nguyên tử H.

c) Hệ danh pháp Z/E

Để khắc phục nhược điểm của các hệ danh pháp nêu ở trên người ta dùng hệ danh pháp *Z/E* :

$abC = Ccd$ $\qquad\qquad$ $abC = Nc$

Trước hết, người ta so sánh *a* với *b* và *c* với *d* về độ hơn cấp. Cơ sở để xác định độ hơn cấp là *số hiệu nguyên tử* (kí hiệu Z) của nguyên tử gắn trực tiếp vào nối đôi : Z càng lớn độ hơn cấp càng cao. Thí dụ :

Nhóm : $-Br > -Cl > -SH > -OH > -NH_2 > -CH_3 > -H$

Z : 35 17 16 8 7 6 1

Nếu các nguyên tử đó là đồng nhất, thí dụ cùng là cacbon, thì cần xét các nguyên tử liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon đó. Thí dụ :

Nhóm : $-CH_2-Br > -CH_2-Cl > -CH_2-OH > -CH_2-NH_2 > -CH_2-CH_3$

Z : 35 17 8 7 6

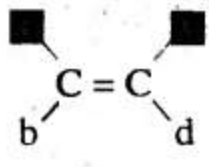
Đối với các nhóm có liên kết bội, ta coi mỗi liên kết bội tương đương hai hay ba liên kết đơn với nguyên tử giả định (ghi trong dấu móc đơn). Thí dụ :

$-CH=CH_2$ tương đương $-C(H)(-CH_2-(C))$ còn $-CH=O$ tương đương $-C(H)(-O-(C))$

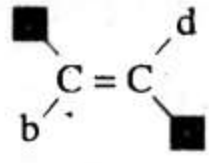
Bây giờ mới so sánh số hiệu nguyên tử của các nguyên tử kế tiếp ở các nhóm. Nếu hai nguyên tử kế tiếp thứ nhất giống nhau thì xét đến các nguyên tử kế tiếp thứ hai, rồi thứ ba... theo nguyên tắc gọi là "điểm khác nhau đầu tiên". Vì vậy ta có trình tự giảm độ lớn cấp của các nhóm sau :

$-COOH > -CH=O > -CH_2OH > -CH=CH_2 > -CH_2-CH_3 > -CH_2-H$.

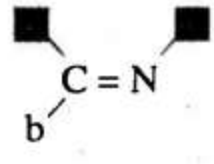
Giả sử sau khi xác định độ hơn cấp thấy $a > b$ và $c > d$; ta xét vị trí không gian của *a* và *c*, nếu chúng ở cùng một phía ta gọi là dạng *Z* (từ tiếng Đức *Zusammen* nghĩa là "cùng"), trái lại nếu chúng ở khác phía ta có dạng *E* (*Entgegen* : "đối") :



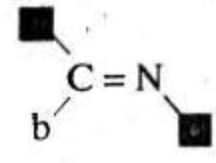
Cấu hình *Z*



Cấu hình *E*

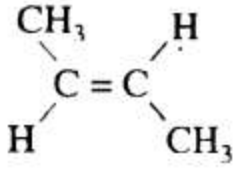


Cấu hình *Z*

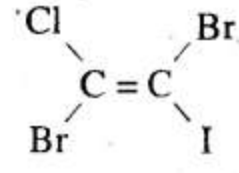


Cấu hình *E*

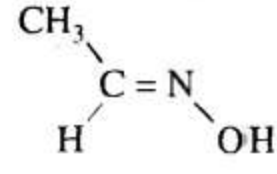
Thí dụ :



(*E*)-But-2-en
(hay *trans*-But-2-en)



(*Z*)-1,2-Đibromo-1-cloro-2-iođoeten



(*E*)-Axetandoxim
(hay *syn*-Axetandoxim)

3. Tính chất khác nhau của các đồng phân hình học

a) Một số tính chất vật lí thông thường

Đồng phân *trans* thường nóng chảy ở nhiệt độ cao hơn đồng phân *cis*, nhưng lại sôi ở nhiệt độ thấp hơn.

Thí dụ : *trans*-1,2-đicloroeten có t_{nc}–50°C, t_s–48°C, trong khi đó đồng phân *cis* có t_{nc}–80°C và t_s+60°C (x. thêm thí dụ ở Bảng III-1).

b)Tính axit của axit α,β-không no

Đồng phân *cis* có tính axit mạnh hơn đồng phân *trans*.

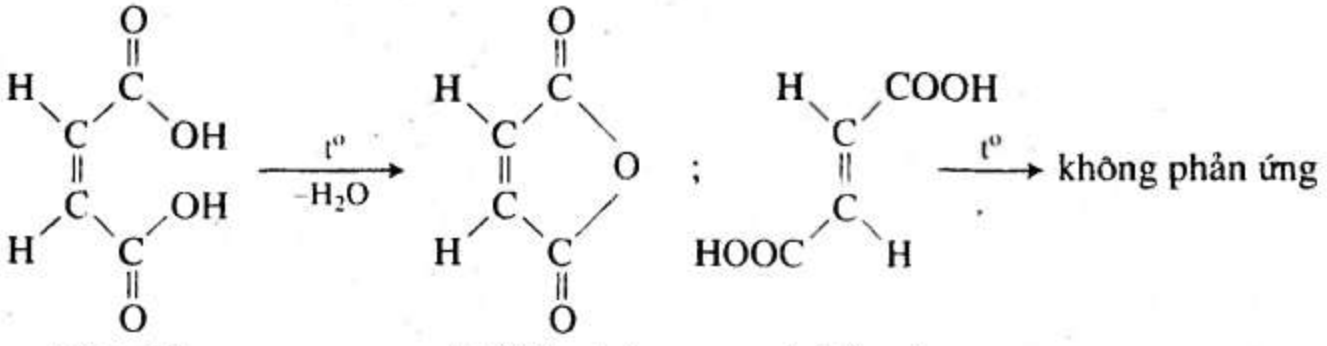
Thí dụ : pK_a của $CH_3CH{=}CHCOOH$ dạng *cis* 4,38, dạng *trans* 4,68 ; của HOOC–CH=CH–COOH dạng *cis* 1,85, dạng *trans* 3,02 (Chú ý : pK_a^2 của dạng *cis* 6,07 còn dạng *trans* 4,32).

c) Momen lưỡng cực

Đối với loại hợp chất kiểu *a*CH=CH*a*, dạng *trans* có $\mu = 0$, còn dạng *cis* $\mu \neq 0$. Thí dụ ClCH=CHCl có $\mu_{trans} = 0{,}0D$, còn $\mu_{cis} = 1{,}9$ D.

d) Phản ứng tách nước của axit 1,2-đicacboxylic

Khi đun nóng khan, chỉ riêng dạng *cis* của các axit 1,2-đicacboxylic bị tách một phân tử nước tạo thành anhiđrit axit (xem §X-3). Thí dụ :



Axit maleic — Anhiđrit maleic — Axit fumaric

e) Độ bền

Nói chung các đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis*.

Ngoài ra, các đồng phân hình học còn có thể khác nhau về nhiều tính chất khác nữa như : phổ electron, phổ hồng ngoại, hoạt tính sinh học, v.v...

Chương IV

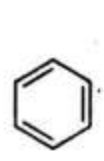
HIĐROCACBON THƠM
NGUỒN HIĐROCACBON TỪ THIÊN NHIÊN

Trong chương trước ta đã khảo sát các loại hiđrocacbon không no có chứa liên kết đôi và liên kết ba. Có một loại hiđrocacbon khác cũng có công thức không no nhưng cần được xét riêng, vì chúng có tính chất rất đặc trưng khác hẳn anken và ankin gọi là *tính thơm* (xem §IV-1 dưới đây). Loại hiđrocacbon này được gọi là ***hiđrocacbon thơm***, mà chất tiêu biểu quan trọng nhất là benzen C_6H_6.

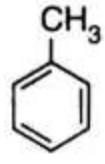
Hiđrocacbon thơm là những hiđrocacbon mạch vòng có tính thơm.

Tuyệt đại đa số hiđrocacbon thơm có chứa vòng benzen trong phân tử(*) ; chúng còn có tên là ***aren***. Ta phân biệt một số loại :

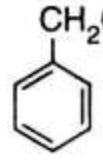
• *Benzen và các ankylbenzen*, tức là *dãy đồng đẳng của benzen*, công thức chung C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$). Thí dụ :



Benzen

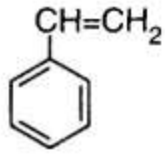


Toluen

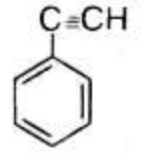


Etylbenzen

• Ankenylbenzen và ankinylbenzen. Thí dụ :



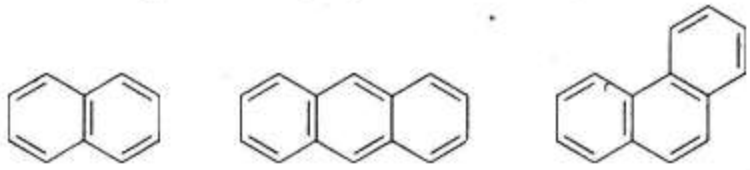
Stiren (Vinylbenzen)



Phenylaxetien (Etinylbenzen)

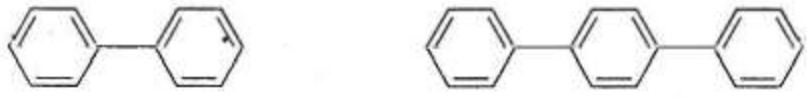
(*) Có một số hợp chất thơm có vòng thơm khác benzen (x. Bài đọc thêm số IVa).

• Hệ thống *nhiều vòng benzen giáp nhau*. Thí dụ :



Naphtalen Antraxen Phenantren

• Hệ thống *nhiều vòng benzen nối trực tiếp với nhau*. Thí dụ :



Biphenyl Tecphenyl

• Hệ thống *nhiều vòng benzen nối cách nhau ít nhất một nguyên tử cacbon*. Thí dụ :

Điphenylmetan Triphenylmetan

Hiđrocacbon thơm và các loại hiđrocacbon khác có những ***nguồn từ thiên nhiên*** rất lớn là than mỏ (metan và một số aren...), khí thiên nhiên (metan và một vài đồng đẳng thấp) và dầu mỏ (ankan, xicloankan và aren...).

§IV-1 ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC CỦA AREN

I. ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

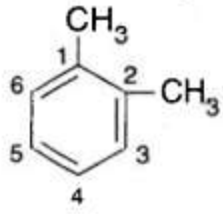
Benzen là tên có nguồn gốc lịch sử song đã trở thành tên được dùng trong hệ thống danh pháp IUPAC. Benzen còn có một tên nữa là *phen* nay không dùng nữa, song tên gốc C_6H_5 *phenyl* xuất phát từ "phen" vẫn được dùng bình thường.

Các đồng đẳng của benzen thường được gọi tên như dẫn xuất của benzen, tức là *tên của gốc ankyl + benzen*. Chúng có thể có hai loại đồng phân :

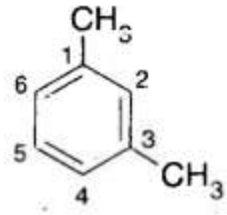
• *Đồng phân về mạch cacbon*. Thí dụ :

Propylbenzen Isopropylbenzen (Cumen)

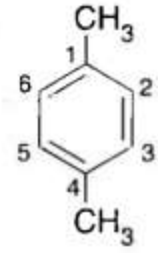
• *Đồng phân về vị trí tương đối của các nhóm ankyl* (khi có hai nhóm ankyl trở lên). Trong trường hợp này phải đánh số các nguyên tử C trong vòng sao cho tổng các số chỉ vị trí là nhỏ nhất. Nếu chỉ có hai nhóm ankyl (hoặc hai nhóm thế nói chung) thì có thể dùng các tiền tố *ortho-*, *meta-* và *para-* (hoặc viết tắt *o-*, *m-* và *p-*) thay cho 1,2-, 1,3- và 1,4-. Thí dụ :



1,2-Đimetylbenzen
hoặc *o*-Đimetylbenzen
(*o*-Xilen)

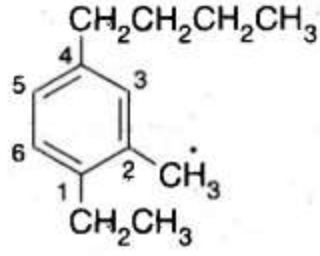


1,3-Đimetylbenzen
hoặc *m*-Đimetylbenzen
(*m*-Xilen)



1,4-Đimetylbenzen
hoặc *p*-Đimetylbenzen
(*p*-Xilen)

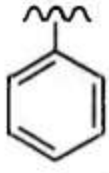
Khi có hai hoặc nhiều nhóm ankyl khác nhau, tên của chúng được nêu theo thứ tự bảng chữ cái. Thí dụ :



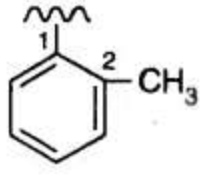
4-Butyl-1-etyl-2-metylbenzen

Có một số *tên thông dụng* vẫn được IUPAC lưu dùng, đó là toluen (metylbenzen), xilen (đimetylbenzen), cumen (isopropylbenzen), v.v...

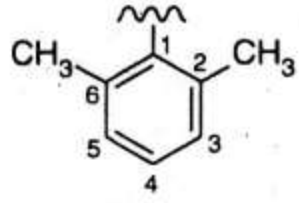
Các gốc thơm hóa trị một có tên chung là *aryl* (xuất phát từ *aren*) và các tên cụ thể như sau :



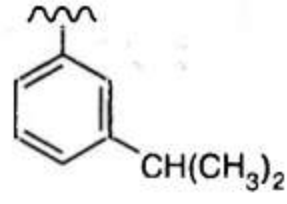
Phenyl



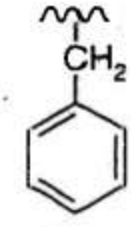
o-Tolyl



2,6-Xilyl

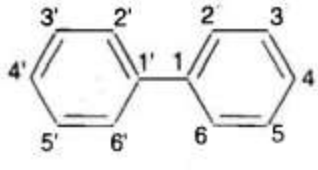


m-Cumenyl

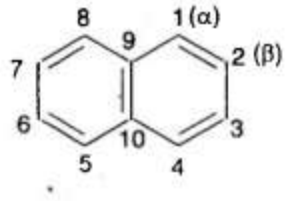


Benzyl

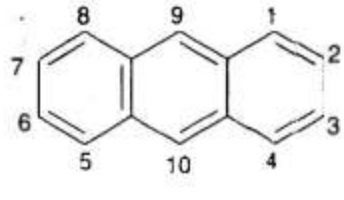
Các hiđrocacbon thơm loại đa vòng có cách gọi tên khác nhau, cách đánh số trong vòng và tên gốc hiđrocacbon tương ứng cũng khác nhau. Thí dụ :



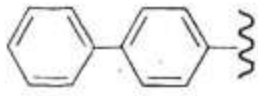
Biphenyl



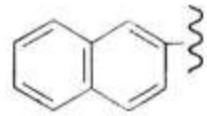
Naphtalen



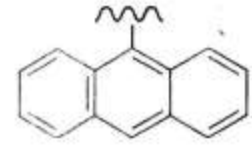
Antraxen



Biphenyl-4-yl



2--Naphtyl



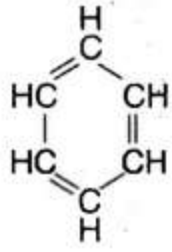
9-Antryl

II. CẤU TRÚC PHÂN TỬ BENZEN

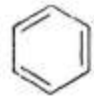
Benzen là một chất lỏng, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước, không tan trong nước, tan nhiều trong dung môi hữu cơ, có công thức phân tử C_6H_6 ứng với C_nH_{2n-6}. Theo công thức này thì dường như benzen là hợp chất rất không no. Thực tế, benzen là hợp chất bền vững, có thể cộng hiđro một cách không dễ dàng tạo thành xiclohexan C_6H_{12}, nhưng lại thể hiện tính chất của một hợp chất no, như không tác dụng với nước brom và dung dịch $KMnO_4$ ở điều kiện thường, dễ tham gia phản ứng thế với brom, axit nitric... khi có mặt chất xúc tác. Đặc tính đó được gọi là *tính thơm*.

Có thể điều chế benzen bằng phản ứng trùng hợp ba phân tử axetilen hoặc tách hiđro từ phân tử xiclohexan. Điều đó cho thấy benzen là một hợp chất vòng sáu cạnh.

Công thức cấu tạo của benzen được Kekule nêu ra lần đầu tiên vào năm 1865. Đó là một vòng sáu cạnh có ba liên kết đôi và ba liên kết đơn xen kẽ nhau (gọi là công thức Kekule) :



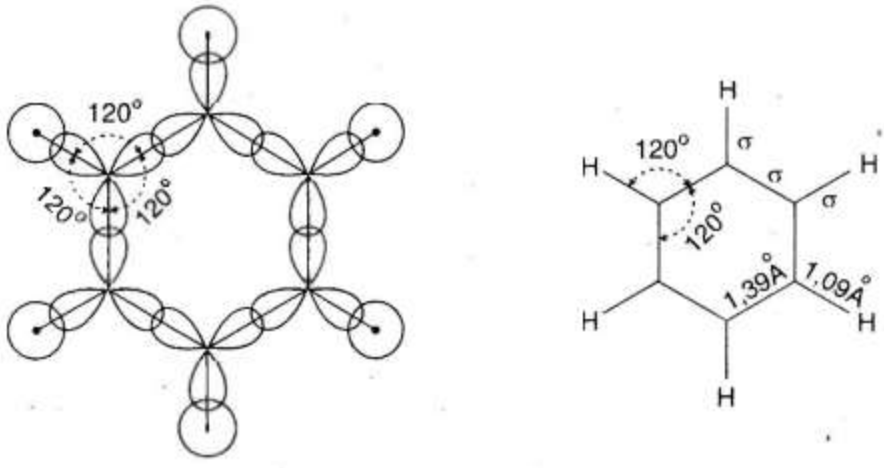
hoặc viết gọn



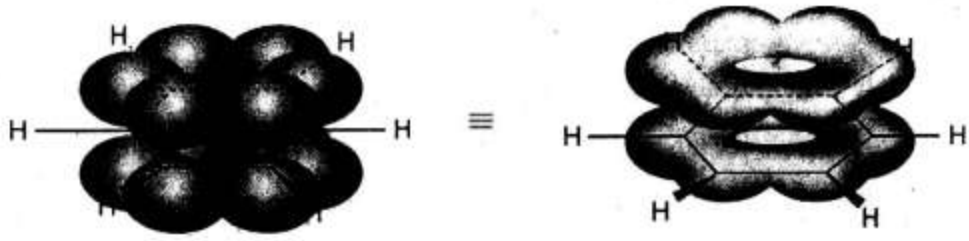
Công thức Kekule không phản ánh được tính thơm của benzen. Xác định cấu trúc bằng phương pháp vật lí (nhiễu xạ tia X) thấy benzen là một vòng sáu cạnh đều và phẳng : tất cả các góc $\widehat{CCC}$ đều bằng 120°, tất cả các liên kết cacbon–cacbon đều bằng 1,39Å (trong etilen 1,34Å, trong etan 1,54Å). Công thức Kekule cũng không giải thích được các dữ kiện này.

Theo quan niệm hiện nay, sáu nguyên tử cacbon của vòng benzen đều ở trạng thái lai hóa sp^2, mỗi nguyên tử đó đã sử dụng ba obitan lai hóa sp^2 để tạo ra ba liên kết σ với hai nguyên tử C bên cạnh và một nguyên tử H (x. Hình IV-1) ; còn

obitan thứ tư là obitan 2*p* có trục thẳng góc với mặt phẳng chứa các liên kết σ thì xen phủ bên với hai obitan 2*p* của hai nguyên tử C bên cạnh, tạo thành obitan phân tử π tức là liên kết π ở khắp vòng (x. Hình IV-2).



Hình IV-1 Các liên kết σ trong phân tử benzen.

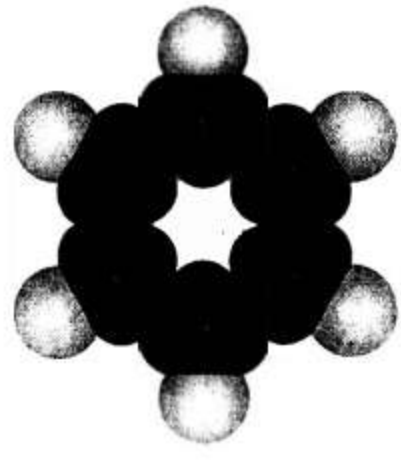


Hình IV-2 Liên kết π trong phân tử benzen.

Để biểu diễn vòng benzen ta có thể dùng một trong hai công thức Kekule (các công thức A và B) với cách hiểu nội dung mới nêu ở trên, hoặc dùng công thức có vòng tròn tượng trưng cho hệ liên kết π (công thức C) :

(A) (B) (C)

Mô hình phân tử benzen có dạng như sau :



BÀI TẬP

IV-1 Tại sao benzen và các đồng đẳng của nó là những hiđrocacbon thơm ? Ta hiểu "tính thơm" ở đây là gì ? Viết công thức cấu tạo và gọi tên các hiđrocacbon thơm có công thức phân tử C_8H_{10} và C_9H_{12}.

IV-2 Viết công thức cấu tạo của các hiđrocacbon sau :

a) *m*-Xilen

b) p-Đietylbenzen

c) Stinben hay 1,2-điphenyleten

d) Mesitilen hay 1,3,5-trimetylbenzen

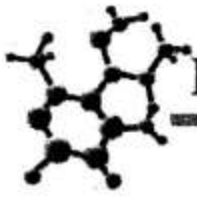
e) Đuren hay 1,2,4,5-tetrametylbenzen

f) Preniten hay 1,2,3,4-tetrametylbenzen

IV-3 Viết một số công thức mạch hở ứng với công thức phân tử C_6H_6. Ta có thể phân biệt những hợp chất giả thiết có công thức như vậy với benzen bằng cách nào ?

IV-4 Trình bày bằng hình vẽ sự hình thành liên kết π trong các phân tử :

a) Benzen ; **b)** Stiren ; **c)** Phenylaxetilen ; **d)** Naphtalen.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ IVa

KHÁI NIỆM TÍNH THƠM VÀ ĐẶC ĐIỂM CẤU TRÚC CỦA HỆ THƠM

1. Khái niệm tính thơm

Như đã biết (x. §IV-1), *tính thơm là tính chất của những hệ vòng chưa no tương đối bền vững về mặt nhiệt động ; hệ vòng này dễ tham gia các phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng và khó bị oxi hóa ; các nhóm thế trong vòng có ảnh hưởng rõ rệt và đặc trưng đến phản ứng thế của vòng.*

Hệ vòng thơm điển hình nhất là *benzen*.

2. Phân loại hệ thơm

Ta có thể chia các hệ thơm thành hai loại :

a) Loại có vòng benzen như benzen và các đồng đẳng, biphenyl, naphtalen, v.v...

b) Loại có vòng khác benzen bao gồm một số anion và cation vòng (thí dụ cation xiclopropenyl, anion xiclopentađienyl...), một số dị vòng (furan, piriđin,...), v.v...

3. Đặc điểm cấu trúc của vòng thơm

Đặc điểm chung về cấu trúc của tất cả các loại vòng thơm là :

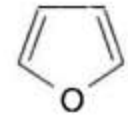
a) Có vòng liên hợp khép kín và phẳng. Vòng đó không nhất thiết chỉ do những nguyên tử cacbon tạo nên mà có thể là dị vòng. Thí dụ :

• Một số *vòng thơm* :

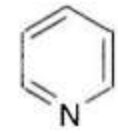
Benzen

Anion Xiclopentađienyl

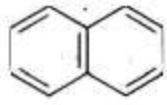
Cation Xicloheptatrienyl



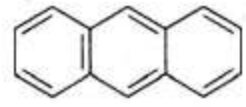
Furan



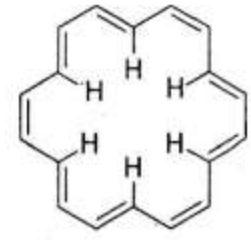
Piridin



Naphtalen



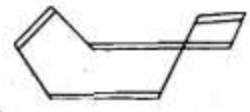
Antraxen



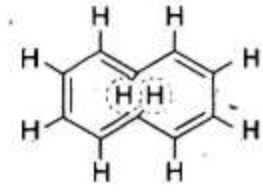
[18]-Annulen

• Một số *vòng không thơm* :

Xiclohexa-1,3-đien (liên hợp không khép kín)



Xiclooctatetraen (không phẳng)

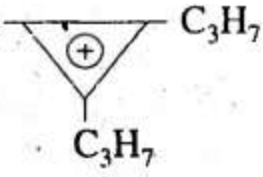


Xiclođecapentaen (không phẳng)

b) *Có số electron* π hoặc p cặp đôi đều với tổng số $k = 4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3...$). Đó là quy tắc Hucken.

Để xác nhận quy tắc Hucken ta nêu một số thí dụ về vòng thơm :

$k = 2$ ($n = 0$) :



cation tripropylxiclopropenyl

$k = 6$ ($n = 1$) : benzen, anion xiclopentađienyl, cation xicloheptatrienyl, furan, piriđin...

$k = 10$ ($n = 2$) : naphtalen ...

$k = 14$ ($n = 3$) : antraxen, phenantren...

§IV-2. TÍNH CHẤT CỦA BENZEN VÀ CÁC CHẤT ĐỒNG ĐẲNG

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Benzen và các đồng đẳng là những chất lỏng (hoặc rắn), không tan trong nước, tan trong các hiđrocacbon khác và nhiều dung môi hữu cơ. Bản thân benzen, toluen và xilen là những dung môi hữu cơ thông dụng và đều nhẹ hơn nước.

Nhiệt độ sôi của benzen và các đồng đẳng tăng theo phân tử khối, trong khi đó nhiệt độ nóng chảy lại phụ thuộc nhiều vào tính đối xứng của phân tử (x. Bảng IV-1).

Bảng IV-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ AREN

Hợp chất	Công thức	t_s, °C	t_{nc}, °C	d_4^{20}
Benzen	C_6H_6	80	5,5	0,879
Toluen	$C_6H_5CH_3$	111	–95	0,867
Etylbenzen	$C_6H_5CH_2CH_3$	136	–95	0,867
Cumen	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	152	–96	0,862
o-Xilen	1,2-$C_6H_4(CH_3)_2$	144	–25	0,880
m-Xilen	1,3-$C_6H_4(CH_3)_2$	139	–48	0,864
p-Xilen	1,4-$C_6H_4(CH_3)_2$	138	13	0,861

Phổ tử ngoại của benzen có các cực đại ở 180nm, 200nm và 254nm. Đưa nhóm ankyl vào vòng benzen làm tăng các cực đại hấp thụ đó. Phổ hồng ngoại của benzen và các đồng đẳng có các dao động đặc trưng cho C–H thơm ở 3000 ÷ 3070cm^{-1} và C=C thơm ở 1500 ÷ 1600cm^{-1}. Tín hiệu cộng hưởng của proton thơm có giá trị 6,6 ÷ 8,3 ppm.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

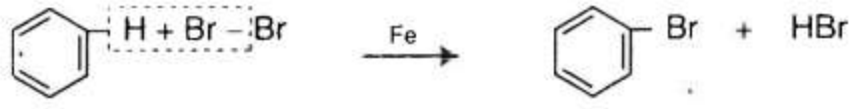
Benzen là một hợp chất thơm điển hình có phản ứng đặc trưng là *thế* bởi các chất electrophin, còn các phản ứng *cộng* và *oxi hóa* chỉ xảy ra trong những điều kiện khắc nghiệt. Các đồng đẳng của benzen ngoài phản ứng thế ở nhân thơm (chịu ảnh hưởng của nhóm ankyl), còn có các phản ứng của chính các nhóm ankyl, như các phản ứng thế và oxi hóa (chịu ảnh hưởng trở lại của vòng benzen).

1. Phản ứng thế

a) Một số phản ứng thế quan trọng

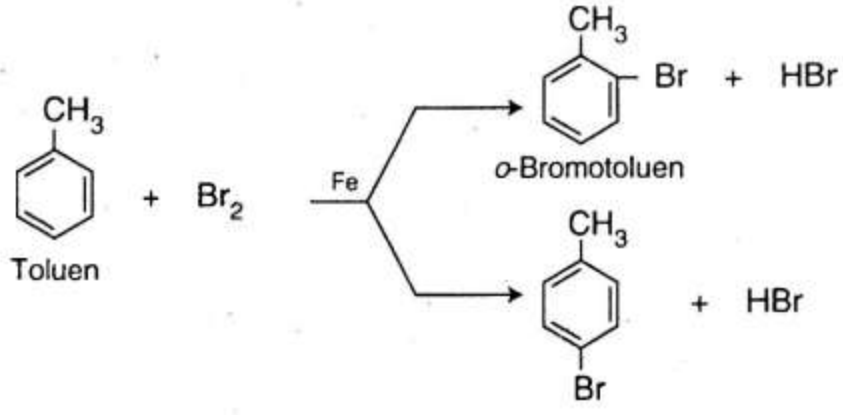
• *Tác dụng với brom hoặc clo (phản ứng halogen hóa)*

Benzen không phản ứng với nước brom, nhưng dễ dàng phản ứng với brom nguyên chất khi có mặt bột sắt (hoặc $FeBr_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$...) :



Benzen Bromobenzen

Trong điều kiện như trên, toluen tham gia phản ứng brom hóa ở vòng một cách dễ dàng hơn và tạo ra hỗn hợp hai đồng phân :



Toluen

Nếu chiếu sáng (không có bột Fe) toluen và etylbenzen lại tham gia phản ứng thế ở vị trí α của gốc ankyl một cách dễ dàng hơn metan :

$$C_6H_5-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{as} C_6H_5-CH_2Br + HBr$$

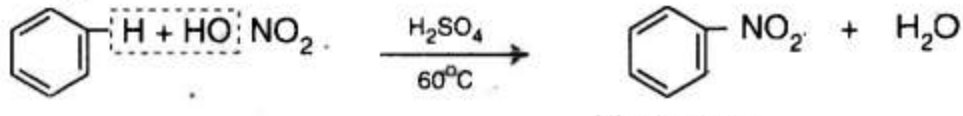
Toluen (hoặc NBS) Benzyl bromua

$$C_6H_5-CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{as} C_6H_5-CHBrCH_3 + HBr$$

Etylbenzen (hoặc NBS) 1-Bromo-1-phenyletan

• *Tác dụng với axit nitric (phản ứng nitro hóa)*

Khi đun nóng nhẹ benzen với hỗn hợp HNO_3 đđ và H_2SO_4 đđ sẽ xảy ra phản ứng thế tạo thành nitrobenzen :



Nitrobenzen

Phản ứng nitro hóa toluen có thể xảy ra ngay ở nhiệt độ phòng và sinh ra hỗn hợp 3 đồng phân vị trí của nitrotoluen, trong đó sản phẩm chính là các đồng phân *ortho* và *para* (chiếm 56% và 41%).

• *Tác dụng với H_2SO_4 hoặc SO_3 (phản ứng sunfo hóa)*

Đun nóng benzen với H_2SO_4 đđ đồng thời chưng cất nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng sẽ thu được axit benzensunfonic :

$$C_6H_6 + H_2SO_4đđ \xrightarrow{170-180^o} C_6H_5-SO_3H + H_2O$$

Benzen Axit benzensunfonic

Phản ứng sunfo hóa đođexylbenzen $C_6H_5-C_{10}H_{21}$ được dùng trong sản xuất chất giặt rửa tổng hợp.

• *Tác dụng với dẫn xuất halogen hoặc ancol (phản ứng ankyl hóa Friđen–Crap)*

Benzen tác dụng với etyl clorua có mặt $AlCl_3$ khan làm chất xúc tác sẽ cho etylbenzen và một lượng đietylbenzen :

$$\underset{\text{(lấy dư)}}{C_6H_6} + CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Etylbenzen}}{C_6H_5-CH_2CH_3} + HCl$$

Nếu dùng propyl clorua $CH_3CH_2CH_2-Cl$ sẽ thu được hỗn hợp $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ và $C_6H_5CH(CH_3)_2$ với tỉ lệ mol 1 : 2.

Có thể thay dẫn xuất halogen bằng ancol hoặc anken để ankyl hóa benzen. Thí dụ :

$$C_6H_6 + CH_3CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-CH_2CH_3 + H_2O$$

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ hoặc } AlCl_3} C_6H_5-CH_2CH_3$$

Nếu anken là propen ta sẽ được sản phẩm chính là cumen.

• *Tác dụng với clorua axit và anhiđrit axit (phản ứng axyl hóa Friđen–Crap)*

Phản ứng này cũng cần chất xúc tác $AlCl_3$ khan, sản phẩm sinh ra là xeton thơm. Thí dụ :

$$\underset{}{C_6H_6} + \underset{\text{hoặc } (CH_3CO)_2O}{CH_3COCl} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Axetophenon}}{C_6H_5COCH_3} + \underset{\text{hoặc } CH_3COOH}{HCl}$$

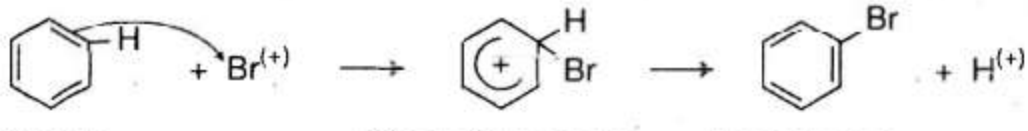
b) Cơ chế phản ứng thế ở vòng benzen

Các phản ứng thế nêu ở trên đều xảy ra theo cơ chế electrophin vì các tác nhân trực tiếp tấn công vào vòng benzen đều là những tiểu phân mang điện tích dương như $Br^{(+)}$, $NO_2^{(+)}$, $\overset{\delta^+}{SO_3}$, $CH_3\overset{(+)}{C}H_2$, $CH_3\overset{(+)}{C}=O$, v.v...

Chẳng hạn, cơ chế phản ứng brom hóa như sau :

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3 \text{ (chất xúc tác)}$$

$$Br-Br + FeBr_3 \rightarrow Br^{\delta^+} \ldots Br-\overset{\delta^-}{Fe}Br_3 \text{ hoặc } Br^{(+)}[FeBr_4]^{(-)}$$



Benzen — Sản phẩm trung gian — Bromobenzen

$$[FeBr_4]^{(-)} + H^{(+)} \longrightarrow FeBr_3 + HBr$$

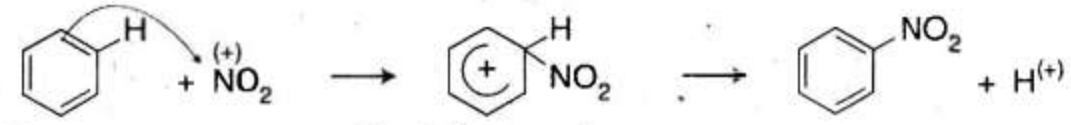
Trong phản ứng nitro hóa, cation nitroni $\overset{(+)}{NO_2}$ được tạo ra từ HNO_3 nhờ chất xúc tác H_2SO_4 :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{(+)} + HSO_4^{(-)}$$

$$HO-NO_2 + H^{(+)} \rightleftharpoons H-\overset{(+)}{\underset{|}{O}}\underset{H}{}-NO_2$$

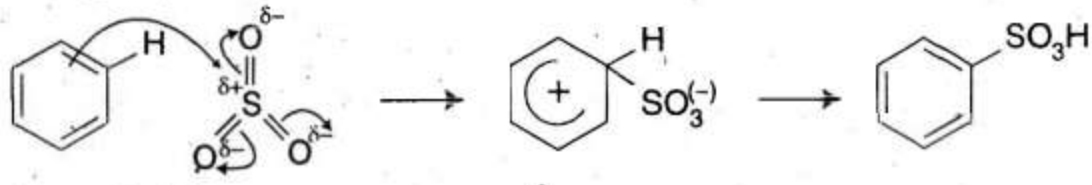
$$H-\overset{(+)}{\underset{|}{O}}\underset{H}{}-NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{(+)}{NO_2}$$

Sau đó $\overset{(+)}{NO_2}$ phản ứng với benzen tương tự $Br^{(+)}$:



Benzen Sản phẩm trung gian

Trong phản ứng sunfo hóa, tác nhân phản ứng là SO_3 mới sinh ra hoặc có sẵn trong H_2SO_4 đđ hoặc oleum :



Tác nhân của phản ứng ankyl hóa là một cacbocation sinh ra theo các cách sau :

$$CH_3CH_2-Cl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3CH_2^{(+)}\ AlCl_4^{(-)}$$

$$CH_3CH_2-OH + H^{(+)} \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3CH_2^{(+)}$$

$$CH_2=CH_2 + H^{(+)} \longrightarrow CH_3\ CH_2^{(+)}$$

Nếu xuất phát từ $CH_3CH_2CH_2$–Cl hoặc $CH_3CH_2CH_2OH$ cacbocation bậc một sinh ra sẽ đồng phân hóa thành cacbocation bậc hai $CH_3\overset{(+)}{C}HCH_3$ bền hơn, do đó ta thu được hỗn hợp hai sản phẩm đồng phân C_6H_5–$CH(CH_3)_2$ (chính) và C_6H_5–$CH_2CH_2CH_3$ (phụ).

c) Quy luật thế ở vòng benzen

• *Khi vòng benzen đã có sẵn nhóm ankyl (-CH_3, -CH_2CH_3...) hoặc các nhóm -OH, -OCH_3, -NH_2, -$N(CH_3)_2$, -Cl, -Br, v.v... phản ứng thế xảy ra dễ*

dàng hơn benzen tức là vòng thơm được hoạt hóa (trừ trường hợp nhóm thế halogen) và ưu tiên xảy ra ở các vị trí ortho và para.

Ta gọi những nhóm thế sẵn có nêu ở trên là những *nhóm định hướng ortho/para.*

• *Khi vòng benzen đã có sẵn nhóm -NO_2, -CH=O, -COOH, v.v... phản ứng thế xảy ra khó khăn hơn benzen (vòng thơm bị phản hoạt hóa) và ưu tiên xảy ra ở vị trí meta.*

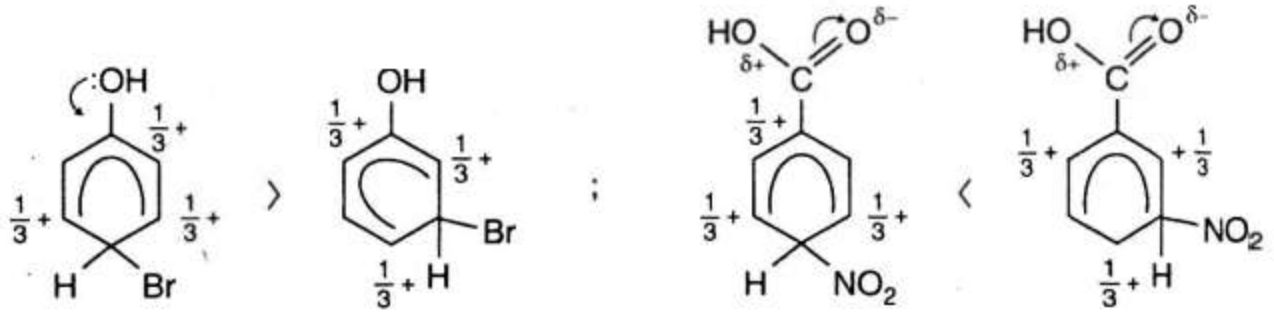
Ta gọi những nhóm thế sẵn có này là những nhóm *định hướng meta.*

Ảnh hưởng đến hướng của phản ứng		Nhóm thế ở vòng benzen	Ảnh hưởng đến khả năng phản ứng	
Định hướng *o/p*	mạnh	-NH_2 ; -NR_2 ; -OH	mạnh	Hoạt hóa
	trung bình	-OR ; -NH-COR	trung bình	
	yếu	-R (ankyl) ; -C_6H_5	yếu	
		-Br ; -Cl ; -F	yếu	Phản hoạt hóa
Định hướng *m*	yếu	-CH=O ; -COR ; -COOH ; -COOR	trung bình	
	trung bình	-SO_3H ; -C≡N		
	mạnh	-NO_2 ; -NR_3	mạnh	

Thí dụ : thứ tự giảm dần tốc độ phản ứng tương đối (coi $k_{C_6H_6} \equiv 1$) và tỉ lệ % sản phẩm nitro hóa ở các vị trí khác nhau của một số hợp chất thơm như sau :

. Xét về bản chất, các nhóm định hướng *ortho/para* là những nhóm có hiệu ứng +*C*, (-OH, -OCH_3, -NH_2, -Cl, -Br...) và hiệu ứng siêu liên hợp +*H* (-CH_3, -CH_2CH_3...) ; các nhóm định hướng *meta* là những nhóm có hiệu ứng −*C* (-NO_2, -CH=O, -COOH...). Những nhóm hoạt hóa vòng benzen (làm cho phản ứng dễ dàng hơn) là những nhóm đẩy electron nói chung, nhờ có hiệu ứng siêu liên hợp và hiệu ứng +*I* (-CH_3, -CH_2CH_3...) hoặc do hiệu ứng +*C* mạnh hơn hiệu ứng −*I* (-OH, -NH_2...). Trái lại, những nhóm phản hoạt hóa vòng benzen là những nhóm hút electron nói chung, do có cả hiệu ứng −*C* và −*I*, (-NO_2, -CH=O, −COOH...) hoặc do hiệu ứng −*I* mạnh hơn +*C* (-Cl, -Br...).

Người ta giải thích quy luật thế dựa vào sự khác nhau về độ bền của các sản phẩm trung gian (có cấu trúc của một cacbocation mạch vòng) sinh ra khi tác nhân electrophin tấn công vào các vị trí khác nhau *(ortho, para, meta)*, vì điện tích dương trong cation này (tập trung ở ba vị trí 2, 4, 6 so với vị trí bị thế) càng được giải tỏa rộng bởi nhóm có hiệu ứng $+C$ hoặc hiệu ứng siêu liên hợp thì cation càng bền và càng dễ được tạo thành. Trái lại điện tích dương đó càng được tăng cường bởi nhóm có hiệu ứng $-C$ thì cation càng kém bền và càng khó sinh ra. Thí dụ :



2. Phản ứng cộng

Phản ứng cộng vào vòng benzen có thể xảy ra, song tương đối khó khăn.

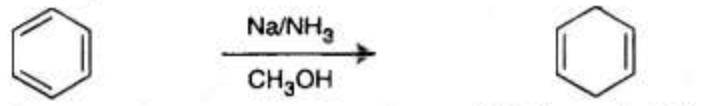
a) Cộng hiđro

Phản ứng này đòi hỏi nhiệt độ cao. Thí dụ :

$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} + 3H_2 \xrightarrow[150^oC]{\text{Ni : 10atm}} \underset{\text{Xiclohexan}}{C_6H_{12}}$$

Phản ứng cộng trên không dừng ở giai đoạn trung gian (chỉ cộng một hoặc hai phân tử hiđro) mà cho ngay sản phẩm C_6H_{12}.

Muốn tạo ra sản phẩm hiđro hoá chỉ hai vị trí 1,4 người ta dùng chất khử là Na trong NH_3 lỏng, có mặt CH_3OH. Thí dụ :



Benzen — Xiclohexa-1,4-đien

b) Cộng clo

Phản ứng cộng xảy ra khi chiếu sáng :

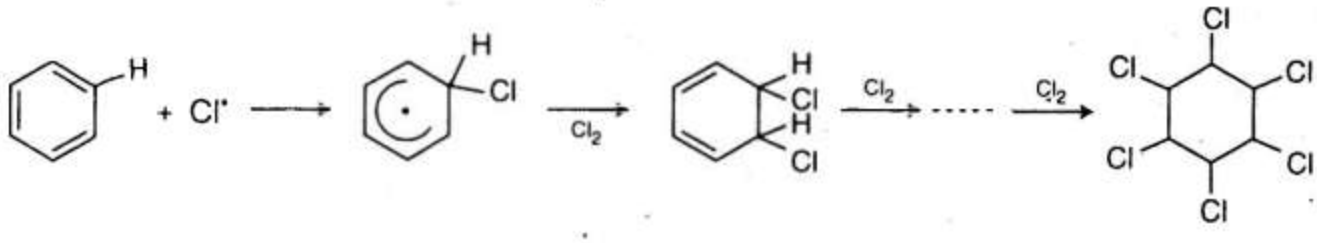
$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{as} C_6H_6Cl_6$$

1,2,3,4,5,6-Hexacloroxiclohexan

Một trong 8 đồng phân lập thể của hexacloroxiclohexan (gọi là đồng phân γ) rất độc đối với côn trùng, nên trong một thời gian dài đã được dùng làm thuốc trừ sâu (*666* hay *hexacloran* hay *lindan*).

Phản ứng cộng clo vào benzen xảy ra theo cơ chế gốc, và không dừng ở giai đoạn trung gian (chỉ cộng một hoặc hai phân tử clo), mà cho ngay sản phẩm cộng ba phân tử clo $C_6H_6Cl_6$:

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{as} 2Cl^{\bullet}$$



3. Phản ứng oxi hoá

a) Phản ứng cháy

Benzen và các đồng đẳng của nó cháy trong không khí với ngọn lửa vàng có nhiều muội đen, đó là đặc điểm của các hiđrocacbon chứa hàm lượng cacbon cao. Nếu có đủ oxi, phản ứng oxi hóa xảy ra hoàn toàn :

$$C_nH_{2n-6} + \left(\frac{3n-3}{2}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-3)H_2O$$

Thí dụ : $C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -3350\ kJ/mol.$

b) Phản ứng oxi hóa mạch nhánh

Khác với etilen và axetilen, benzen không phản ứng với dung dịch $KMnO_4$, nhưng toluen và các đồng đẳng khác của benzen khi đun nóng với dung dịch $KMnO_4$ (hoặc $K_2Cr_2O_7$) lại bị oxi hóa ở nhóm ankyl sinh ra muối của axit hữu cơ. Thí dụ :

$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} C_6H_5COOK + 2MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$$

$$C_6H_5COOK + H_3O^{(+)} \longrightarrow C_6H_5COOH + K^{(+)} + H_2O$$

Kali benzoat — Axit benzoic

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[t^o]{KMnO_4} C_6H_4(COOK)_2 \xrightarrow{H_3O^{(+)}} C_6H_4(COOH)_2$$

Xilen — Axit benzenđicacboxylic

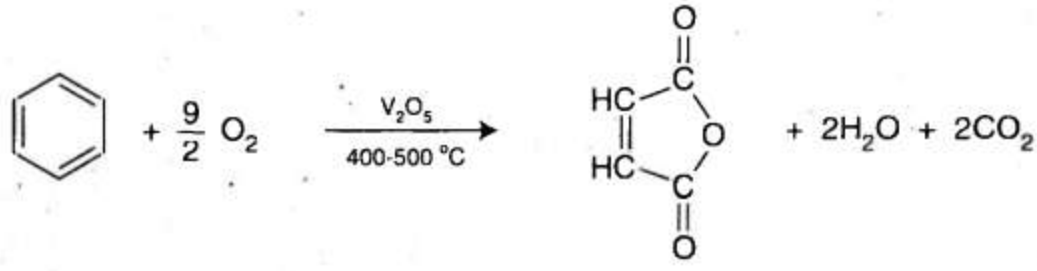
Ba đồng phân của xilen có nhiệt độ sôi rất gần nhau nên khó phân biệt, trái lại ba đồng phân của axit benzenđicacboxylic lại có nhiệt độ nóng chảy rất khác nhau. Do đó, dùng phản ứng oxi hóa trên có thể nhận ra từng đồng phân của xilen.

Chú ý rằng nếu nhóm ankyl ở vòng benzen dài hơn nhóm $-CH_3$ như $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$... phản ứng oxi hóa vẫn ưu tiên xảy ra ở vị trí α đối với vòng, nghĩa là chuyển tất cả các nhóm đó thành nhóm -COOH. Thí dụ :

$$C_6H_5-\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2\overset{\gamma}{C}H_3 \xrightarrow[t^o]{KMnO_4} ... \xrightarrow{H_3O^{(+)}} C_6H_5-COOH$$

c) Phản ứng oxi hóa-mở vòng

Ở nhiệt độ cao, có mặt chất xúc tác V_2O_5, benzen bị oxi hóa bởi oxi không khí thành anhiđrit maleic :



Anhiđrit maleic

Ngoài ra benzen còn tham gia *phản ứng ozon phân*, cụ thể là tác dụng với ozon sinh ra triozonit sau đó thuỷ phân-khử triozonit thu được glioxal O=CHCH=O.

BÀI TẬP

IV-5 So sánh nhiệt độ sôi của các hợp chất :

a) Benzen, toluen, etylbenzen **b)** $C_6H_5CH_2CH_3$, $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5OCH_3$

IV-6 So sánh nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất :

a) *p*-Xilen và *m*-xilen ; **b)** Đuren và preniten ; **c)** *trans*- và *cis*-Stinben.

IV-7 Viết đầy đủ các phương trình phản ứng :

a) $C_6H_5CH_3 + H_2 \xrightarrow[200^oC]{Ni} ...$

b) $C_6H_5CH(CH_3)_2 + Br_2 \xrightarrow{Fe} ...$
1mol (1mol)

c) $C_6H_5CH(CH_3)_2 + Br_2 \xrightarrow{as} ...$
(1mol) (1mol)

d) $C_6H_5CH_2CH_2CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow{t^o} ...$

IV-8 Cho benzen tác dụng với HNO_3đđ + H_2SO_4 đđ sinh ra nitrobenzen và chỉ một lượng rất nhỏ đinitrobenzen, trong khi đó benzen tác dụng với $CH_3Br + AlCl_3$ khan sinh ra toluen và một lượng đáng kể xilen... dù không lấy dư CH_3Br.

a) Viết các phương trình phản ứng và công thức cấu tạo của các sản phẩm nói trên.

b) Viết sơ đồ các cơ chế phản ứng.

c) Giải thích sự tạo thành nhiều dẫn xuất hai lần thế ở thí nghiệm thứ hai và ít dẫn xuất hai lần thế ở thí nghiệm thứ nhất.

IV-9 So sánh khả năng phản ứng brom hoá của các chất trong mỗi dãy sau :

a) $C_6H_5CH_3$, C_6H_5COOH, C_6H_6, $C_6H_5NO_2$, C_6H_5Br.

b) $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5\overset{(+)}{N}H_3Cl^{(-)}$, $C_6H_5NHCOCH_3$, $C_6H_5COCH_3$, C_6H_5Cl.

c) p-$(CH_3)_2C_6H_4$, m-$(CH_3)_2C_6H_4$, p-$(HOOC)_2C_6H_4$, p-$CH_3C_6H_4COOH$, $CH_3C_6H_5$.

IV-10 Đun nóng hỗn hợp gồm 67 gam *sec*-butylbenzen và 39 gam benzen với brom và bột sắt. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 63,9 gam *sec*-$C_4H_9C_6H_4Br$ và 0,785 gam C_6H_5Br.

a) Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm, các phương trình phản ứng và cơ chế chung của các phản ứng.

b) Tính tỉ lệ tốc độ phản ứng $k_{C_4H_9C_6H_5} : k_{C_6H_6}$ và tỉ lệ % các sản phẩm đồng phân trong hỗn hợp *sec*-$C_4H_9C_6H_4Br$. Biết rằng, vị trí *para* trong *sec*-$C_4H_9C_6H_5$ có khả năng phản ứng cao hơn một vị trí của C_6H_6 là 2376 lần, mỗi vị trí *ortho* của *sec*-$C_4H_9C_6H_5$ có khả năng phản ứng cao gấp 594 lần so với một vị trí của C_6H_6.

c) Nếu cho hỗn hợp trên tác dụng với clo có chiếu sáng thì sẽ thu được những sản phẩm gì ? Trình bày cơ chế phản ứng tạo ra sản phẩm chiếm tỉ lệ % cao nhất.

IV-11 Đốt cháy hoàn toàn hiđrocacbon **X** cho CO_2 và hơi nước theo tỉ lệ mol 1,75 : 1 về thể tích. Cho bay hơi hoàn toàn 5,06 gam **X** thu được một thể tích hơi đúng bằng thể tích của 1,76 gam oxi trong cùng điều kiện. Ở nhiệt độ phòng, **X** không làm mất màu nước brom ; nhưng làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ khi đun nóng.

Xác định công thức cấu tạo của **X**.

§IV-3 TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ HIĐROCACBON THƠM KHÁC

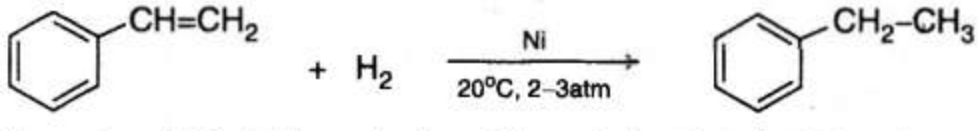
I. STIREN (VINYLBENZEN)

1. Tính chất vật lí

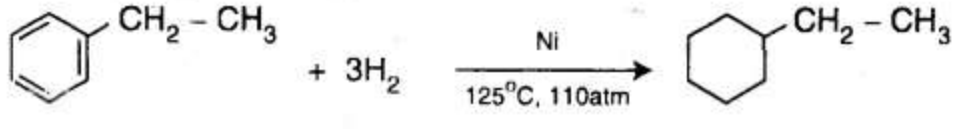
Stiren là chất lỏng, không màu, sôi ở 146°C, tan trong nhiều dung môi hữu cơ như rượu, ete, axeton.

2. Phản ứng cộng

Stiren dễ tham gia phản ứng cộng H_2, Br_2, HBr, HI... vào nối đôi. Thí dụ :



Nếu dùng dư nhiều hiđro và thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao, áp suất cao, hiđro sẽ cộng tiếp vào vòng benzen. Thí dụ :



Phản ứng cộng halogen và hiđro halogenua vào stiren xảy ra dễ dàng. Thí dụ :

$$C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H - CH_3$$

3. Phản ứng trùng hợp

Khi có chất xúc tác, stiren dễ tham gia trùng hợp tạo thành polistiren :

$$nC_6H_5 - CH = CH_2 \longrightarrow \left(\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2\right)_n$$

Ngoài ra, stiren còn tham gia các phản ứng đồng trùng hợp với buta-1,3-đien (cho cao su Buna S), với acrilonitrin CH_2=CH–CN (cho copolime dùng làm kính đèn ôtô, ống tiêm...), với *p*-đivinylbenzen (cho copolime dùng làm nhựa trao đổi ion và hệ nền cho tổng hợp peptit), v.v...

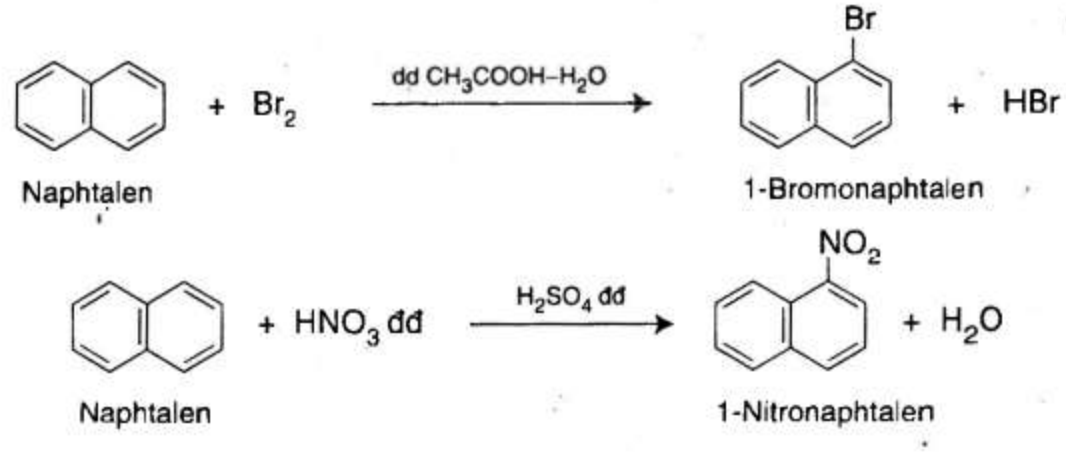
II. NAPHTALEN

1. Tính chất vật lí

Naphtalen là chất rắn, nóng chảy ở 80°C, dễ thăng hoa, không tan trong nước, tan trong benzen, ete...

2. Phản ứng thế

Naphtalen tham gia các phản ứng thế tương tự benzen, song phản ứng xảy ra dễ dàng hơn và thường ưu tiên vào vị trí 1 (hay là vị trí α). Thí dụ :

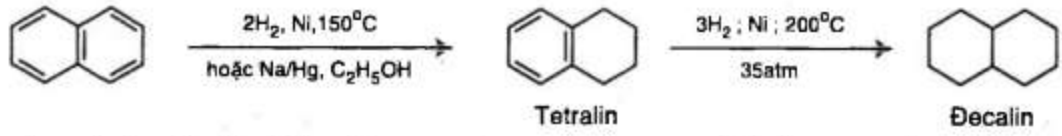


Riêng phản ứng với H_2SO_4 đđ (sunfo hóa) ở 80°C cho ta axit naphtalen-1-sunfonic 1-$C_{10}H_7SO_3H$ (vì phản ứng ở vị trí 1 xảy ra nhanh hơn), nhưng ở 160°C lại cho axit naphtalen-2-sunfonic (vì đây là sản phẩm bền hơn).

Khi trong vòng naphtalen đã có sẵn một nhóm thế +*C* như -OH, -NH_2... ở vị trí 1 (α) thì phản ứng thế sẽ xảy ra ở các vị trí 4 và 2. Nếu có nhóm thế –*C* như -NO_2, -SO_3H ở vị trí 1 thì phản ứng thế sẽ xảy ra ở các vị trí 5, 8 và 6.

3. Phản ứng cộng

Tương tự benzen, naphtalen tham gia phản ứng cộng hiđro :



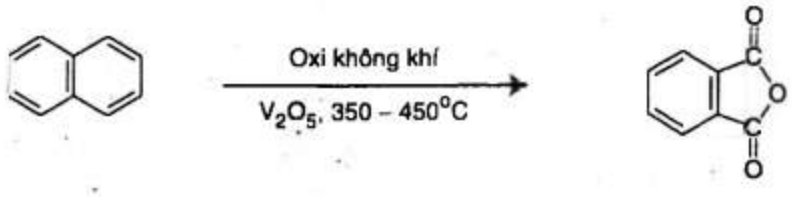
Tetralin Đecalin

Tetralin và đecalin là những dung môi quan trọng trong hóa học cao phân tử.

Muốn khử naphtalen thành 1,4-đihiđronaphtalen ta dùng Na trong NH_3 có mặt CH_3OH.

4. Phản ứng oxi hóa

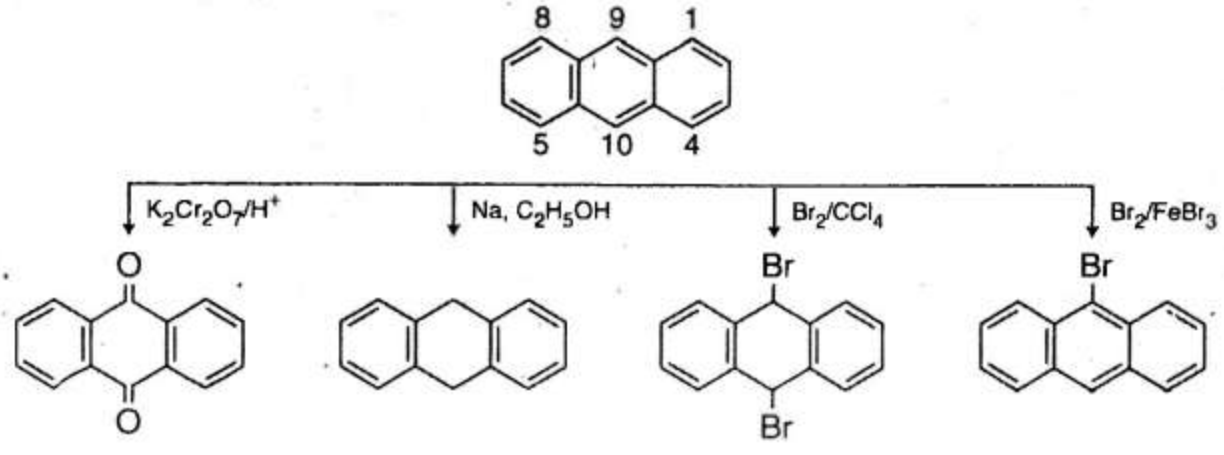
Naphtalen dễ bị oxi hóa hơn benzen. Thí dụ :



Anhiđrit phtalic

III. ANTRAXEN

Antraxen là chất rắn có màu vàng nhạt, thăng hoa ở 216°C, dễ tham gia các phản ứng oxi hoá, khử và cộng brom vào các vị trí 9 và 10 :



BÀI TẬP

IV-12 Viết các phương trình phản ứng :

a) Stiren + dung dịch $KMnO_4$ loãng lạnh ;

b) Stiren + dung dịch $KMnO_4$ đđ nóng.

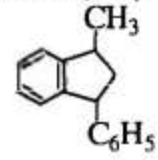
c) Naphtalen + CH_3COCl và $AlCl_3$;

d) Antraxen + CH_3COCl và $AlCl_3$.

IV-13 a) Stiren có thể đồng trùng hợp với buta-1,3-đien (tỉ lệ 1 : 1). Viết sơ đồ phản ứng.

b) Khi đun nóng stiren với axit sunfuric thu được sản phẩm **A**.

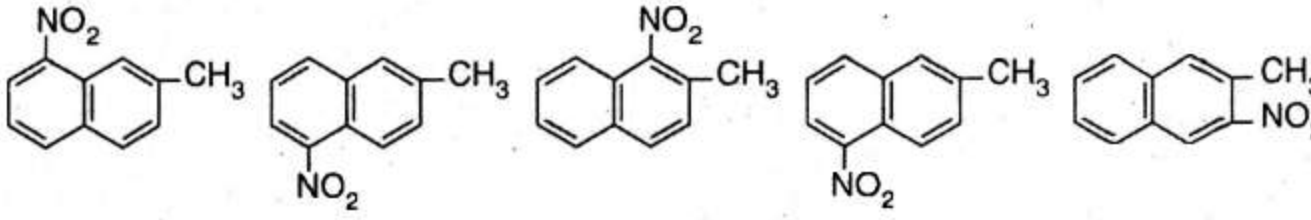
Giải thích quá trình hình thành sản phẩm đó.



(A)

IV-14 Hãy phân biệt ba chất lỏng : benzen, toluen và stiren bằng $KMnO_4$.

IV-15 Khi nitro hóa 2-metylnaphtalen thu được sản phẩm chính là một trong những dẫn xuất mononitro sau :



(A) (B) (C) (D) (E)

Hãy chỉ rõ đó là dẫn xuất nào ? Giải thích.

§IV-4 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ HIĐROCACBON THƠM

I. ỨNG DỤNG

1. Tổng hợp monome

Nhờ các phản ứng thế và tách hiđro, từ benzen tổng hợp stiren để sản xuất chất dẻo và cao su nhân tạo.

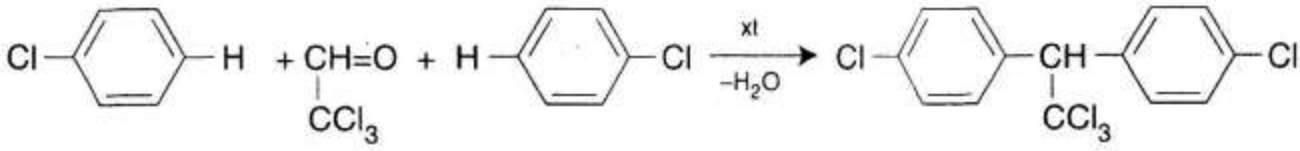
Nhờ phản ứng cộng hiđro và các chuyển hóa tiếp theo, từ benzen tổng hợp caprolactam để sản xuất tơ capron.

Từ benzen có thể tổng hợp phenol bằng các phản ứng thế ; từ cumen cũng tổng hợp được phenol và cả axeton, từ đó tổng hợp ra axit adipic $HOOC[CH_2]_4COOH$ (để tổng hợp nilon-6.6) và axit metacrilic $CH_2=C(CH_3)COOH$ (để sản xuất thủy tinh hữu cơ).

Nhờ phản ứng oxi hóa, từ xilen điều chế các axit benzendicacboxylic và từ naphtalen điều chế anhiđrit phtalic để tổng hợp polieste và một số chất màu.

2. Tổng hợp thuốc trừ sâu, thuốc nổ

Từ benzen tổng hợp thuốc trừ sâu 666 bằng phản ứng cộng clo, tổng hợp thuốc trừ sâu DDT bằng phản ứng clo hóa rồi ngưng tụ với cloral :



Cloral Clorobenzen Điclorođiphenyltricloroetan (DDT) hay 1,1,1-Tricloro-2,2-bis (4-clorophenyl)etan

Những thuốc trừ sâu chứa clo như DDT, 666... là loại thuốc rất độc đối với côn trùng, có khả năng diệt ruồi muỗi rất tốt, nhưng lại độc đối với người và đặc biệt là rất lâu bị phân hủy, gây nên sự ô nhiễm môi trường lâu dài. Vì vậy, hiện nay nhiều nước trên thế giới đã cấm sử dụng chúng.

Nhờ phản ứng nitro hóa, từ toluen tổng hợp được thuốc nổ TNT (trinitrotoluen), từ benzen điều chế phenol rồi nitro hóa sẽ được axit picric (trinitrophenol) cũng là thuốc nổ.

3. Tổng hợp phẩm nhuộm và một số loại sản phẩm khác

Nhờ phản ứng nitro hóa rồi khử nhóm nitro và các phản ứng tiếp theo, từ benzen cũng như từ toluen và naphtalen người ta sản xuất một nhóm rất nhiều phẩm nhuộm quan trọng gọi là phẩm azo, cùng một số dược phẩm.

Nhờ phản ứng ankyl hóa rồi sunfo hóa, từ benzen tổng hợp chất giặt rửa tổng hợp.

Từ toluen, bằng một chuỗi phản ứng (thế, oxi hóa...) có thể tổng hợp "đường hóa học" saccarin.

4. Dung môi

Do có khả năng hòa tan tốt nhiều chất hữu cơ nên toluen, xilen... và nhất là benzen được dùng rộng rãi làm dung môi.

II. ĐIỀU CHẾ

1. Trong công nghiệp một lượng lớn benzen, toluen và naphtalen thu được từ quá trình chưng cất nhựa than đá và từ quá trình rifominh dầu mỏ.

2. Có thể điều chế benzen và toluen bằng phản ứng đehiđro hóa-đóng vòng *n*-hexan và *n*-heptan :

$$CH_3[CH_2]_4CH_3 \xrightarrow[30-40atm\,;\,500^\circ C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} C_6H_6 + 4H_2$$

Hexan Benzen

$$CH_3[CH_2]_5CH_3 \xrightarrow[t^o,p]{xt} C_6H_5-CH_3 + 4H_2$$

Heptan Toluen

3. Khi công nghiệp không đủ benzen mà thừa toluen, có thể chuyển toluen thành benzen bằng phản ứng sau :

$$C_6H_5-CH_3 + H_2 \xrightarrow[580-760^oC]{xt} C_6H_6 + CH_4$$

Toluen Hiđro Benzen Metan

4. Muốn điều chế các đồng đẳng cao của benzen có thể áp dụng phản ứng ankyl hóa benzen bằng dẫn xuất halogen hoặc anken.

5. Stiren được điều chế từ benzen như sau :

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{axit} C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2]{ZnO,600^oC} C_6H_5CH=CH_2$$

BÀI TẬP

IV-16 Bằng một sơ đồ với nhiều mũi tên, hãy nêu những ứng dụng quan trọng của benzen và toluen trong công nghiệp.

IV-17 Nêu các phương pháp sản xuất benzen, toluen và stiren trong công nghiệp.

IV-18 Cho 23 kg toluen tác dụng với hỗn hợp gồm 88 kg HNO_3 66% và 74 kg H_2SO_4 96%. Giả sử toluen được chuyển hoàn toàn thành trinitrotoluen (TNT) dùng làm thuốc nổ, và TNT được tách hết khỏi hỗn hợp axit còn dư. Tính :

a) Khối lượng trinitrotoluen thu được ;

b) Khối lượng của hỗn hợp axit còn dư và thành phần của hỗn hợp đó.

IV-19 Khi đehiđro hóa 66,25 kg etylbenzen thu được 52 kg stiren. Cho toàn bộ lượng stiren trên trùng hợp thì được một hỗn hợp A gồm polistiren và stiren chưa phản ứng. Cho 10,4 gam A tác dụng với 100 ml dung dịch brom 0,3M thu được hỗn hợp B ; hỗn hợp này tác dụng với KI sinh ra 1,370 gam iot.

a) Tính hiệu suất phản ứng đehiđro hóa ;

b) Tính khối lượng polistiren thu được ;

c) Tính hệ số trùng hợp của polistiren, biết phân tử khối trung bình bằng 312000 u (đvC).

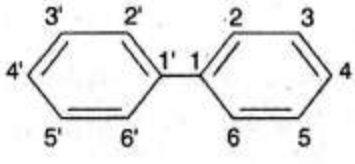
BÀI ĐỌC THÊM SỐ IVb

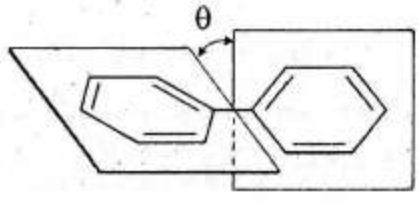
HIĐROCACBON THƠM CHỨA NHIỀU VÒNG BENZEN RIÊNG RẼ

Trong phân tử hiđrocacbon loại này, giữa các vòng benzen có thể chỉ có liên kết đơn (thí dụ : biphenyl $C_6H_5–C_6H_5$ t_{nc} 71°C ; *p*-terphenyl $C_6H_5–C_6H_4–C_6H_5$ t_{nc} 209°C), có thể có cầu nối là cacbon no (thí dụ : điphenylmetan t_{nc} 23°C, t_s 262°C ; triphenylmetan $(C_6H_5)_3CH$ t_{nc} 93°C ; bibenzyl $C_6H_5CH_2–CH_2C_6H_5$ t_{nc} 52°C) hoặc có cầu nối không no (thí dụ : stinben $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ t_{nc} trans 125°C, cis 6°C ; điphenylaxetilen $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$ t_{nc} 61°C), v.v...

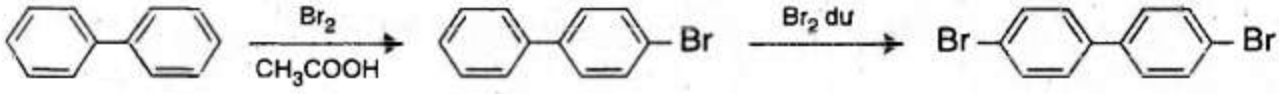
1. Biphenyl $C_6H_5–C_6H_5$

Biphenyl là chất rắn có mùi thơm đặc trưng. Ở trạng thái tinh thể phân tử biphenyl đồng phẳng, tức là hai vòng benzen nằm trên một mặt phẳng và có sự liên hợp bình thường giữa hai vòng. Trong dung dịch và ở trạng thái hơi, hai vòng không đồng phẳng nữa mà tạo nên một góc θ khoảng 45°. Góc θ sẽ tăng nếu ở các vị trí 2 và 2' có nhóm thế.





Biphenyl tham gia các phản ứng thế electrophin dễ hơn benzen và chủ yếu ở các vị trí 4 và 4' vì nhóm C_6H_5 là nhóm hoạt hoá và định hướng *ortho-para*. Thí dụ :

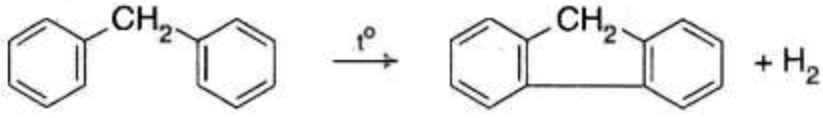


Biphenyl — 4-Bromobiphenyl — 4,4'-Đibromobiphenyl

2. Điphenylmetan $C_6H_5–CH_2–C_6H_5$

Điphenylmetan là chất rắn có mùi hoa cam, dễ dàng tham gia các phản ứng ở nhóm $–CH_2–$ linh động, song cũng có phản ứng ở vòng benzen.

• Phản ứng đóng vòng tạo thành fluoren :



Điphenylmetan — Fluoren

Dung dịch fluoren trong etanol phát huỳnh quang màu lam.

• Phản ứng oxi hoá nhóm $-CH_2-$ tạo thành benzophenon :

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5-CO-C_6H_5$$

Benzophenon

Dẫn xuất quan trọng của benzophenon là *p*-$(CH_3)_2NC_6H_4COC_6H_4N(CH_3)_2$-*p* (gọi là xeton Miclơ) được dùng trong sản xuất phẩm nhuộm.

3. Triphenylmetan $(C_6H_5)_3CH$

Triphenymetan là chất rắn không màu, có tính axit mạnh tới mức tác dụng được với $NaNH_2$ sinh ra anion trityl $(C_6H_5)_3C^{(-)}$:

$$(C_6H_5)_3C-H + NaNH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C^{(-)}Na^{(+)} + NH_3$$

(không màu) (đỏ)

Triphenylmetan tác dụng với clo sinh ra trityl clorua $(C_6H_5)_3C-Cl$; chất này phân li thành cation trityl $(C_6H_5)_3C^{(+)}$ khi hoà tan trong SO_2 lỏng, tạo anion trityl $(C_6H_5)_3C^{(-)}$ khi khử bằng hỗn hống natri và tạo ra gốc tự do trityl $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ khi cho tác dụng với Ag hoặc Zn.

Triphenylmetan là khung cơ sở của các chất màu thuộc nhóm triphenylmetan ; thí dụ phẩm nhuộm Lục malachit, chất chỉ thị axit–bazơ phenolphtalein, v.v...

---

§IV-5 NGUỒN HIĐROCACBON TỪ THIÊN NHIÊN

I. THAN MỎ

Khi nung than mỏ (loại than béo hay là than mỡ) lên nhiệt độ cao khoảng 1000°C trong điều kiện không có không khí, các chất hữu cơ phức tạp trong than bị phân hủy, các sản phẩm khí và hơi sẽ thoát ra còn lại chất rắn là *than cốc*.

Trong công nghiệp, người ta chưng cất than mỏ trong lò cốc, lò này có nhiều ngăn dài và hẹp chứa than mỡ và được nung bằng nhiên liệu khí tới 1000°C. Các sản phẩm khí và hơi thoát ra sau khi làm lạnh gồm có : khí lò cốc, nhựa than mỏ và dung dịch amoniac trong nước.

Từ than cốc, công nghiệp sản xuất axetilen (đi qua canxi cacbua) là nguyên liệu quan trọng trong tổng hợp hữu cơ.

1. Khí lò cốc

Khí lò cốc là một hỗn hợp khí gồm chủ yếu là hiđro (~60%) và metan (~25%), còn lại là các oxit của cacbon, một số hiđrocacbon khí khác metan, amoniac, nitơ, hơi benzen chưa ngưng tụ... Để tách amoniac người ta cho khí sục vào dung dịch H_2SO_4 (tạo ra amoni sunfat dùng làm phân bón). Để thu lấy benzen, người ta rửa hỗn hợp khí bằng dầu nặng (dầu này hòa tan benzen, đem chưng cất lại dung dịch này sẽ thu được benzen).

Khí lò cốc được dùng làm nhiên liệu cho lò cốc, lò luyện kim, đun nấu... và tổng hợp amoniac.

2. Nhựa than mỏ

Nhựa than mỏ và dung dịch amoniac trong nước là phần lỏng tự tách ra thành hai lớp. Lớp nước (dung dịch amoniac) có thể đem axit hóa để điều chế phân bón. Lớp nhựa màu đen hoặc nâu sẫm (nhựa than mỏ) chứa nhiều hiđrocacbon thơm và phenol.

Khi chưng chất nhựa than mỏ, người ta được các phân đoạn ở nhiệt độ khác nhau, từ mỗi phân đoạn có thể tách ra các hợp chất hữu cơ quan trọng : Thí dụ :

Dầu nhẹ ($80 \div 170^{\circ}C$) chứa benzen, toluen, xilen...

Dầu trung ($170 \div 230^{\circ}C$) chứa naphtalen, phenol, piriđin...

Dầu nặng ($230 \div 270^{\circ}C$) chứa crezol, xilenol, quinolin...

Dầu antraxen ($270 \div 350^{\circ}C$) chứa antraxen, phenantren...

Bã còn lại là *hắc ín*.

Trong nhiều trường hợp, từ 1 tấn than béo, qua quá trình cốc hóa có thể thu được khoảng 780 kg than cốc, 30 kg nhựa than mỏ và hơn $300m^3$ khí lò cốc. Từ số nhựa than mỏ ấy đem xử lí và chưng cất phân đoạn sẽ thu được khoảng 6 kg benzen, 1,2 kg toluen, 0,1 kg xilen, 2,5 kg naphtalen, 0,1 kg antraxen...

Ở nước ta, lò cốc đầu tiên được xây dựng ở Thái Nguyên, chủ yếu để cung cấp than cốc cho lò luyện kim.

Trên thế giới trước đây có một thời kì than mỏ là nguồn duy nhất để sản xuất các hiđrocacbon thơm. Tuy nhiên với sự phát triển của kĩ thuật rifominh, ngày nay một phần lớn hiđrocacbon thơm được sản xuất từ dầu mỏ.

II – DẦU MỎ

1. Tính chất vật lí. Trạng thái thiên nhiên

Dầu mỏ là chất lỏng sánh, có màu từ nâu đến đen, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước và không tan trong nước. Dầu mỏ khai thác ở thềm lục địa phía nam nước ta ở thể sánh đặc (vì chứa nhiều parafin) và có màu nâu đen.

Dầu mỏ thường được coi là sản phẩm phân hủy rất chậm nhiều xác động vật và thực vật bị vùi sâu dưới đất, nhờ tác dụng của các vi khuẩn trong điều kiện thiếu không khí. Dầu được hình thành thấm vào các lớp đất đá xốp trong một vùng rộng lớn bao bọc bởi các lớp không thấm, tạo nên "túi dầu". "Túi dầu" thường gồm ba lớp : trên cùng là lớp khí có áp suất cao gọi là *khí mỏ dầu* hay *khí đồng hành* ; ở giữa là lớp *dầu lỏng* và dưới cùng là lớp *nước mặn*.

Để khai thác dầu mỏ người ta khoan sâu xuống lòng đất, nếu trúng lớp dầu lỏng, dầu có thể tự phun lên nhờ áp suất cao của lớp khí. Khi áp suất của lớp khí đã giảm, người ta dùng bơm hút dầu lên, hoặc bơm khí hay nước xuống để làm tăng áp suất đẩy dầu lên.

Nước ta đang khai thác dầu mỏ ở thềm lục địa phía nam (các mỏ Bạch Hổ, Rồng, Đại Hùng, Rạng Đông, v.v...) và đang thăm dò tìm kiếm dầu mỏ tại nhiều vùng khác.

2. Thành phần dầu mỏ

Dầu mỏ là những hỗn hợp phức tạp của hàng trăm hiđrocacbon khác nhau. Ngoài các hiđrocacbon là chính, trong dầu mỏ còn có những lượng rất nhỏ các hợp chất hữu cơ chứa nitơ (piriđin, quinolin, isoquinolin...), các hợp chất chứa oxi (phenol, xeton...), các hợp chất chứa lưu huỳnh (thiophen, mecaptan...) v.v... Vì vậy, thành phần nguyên tố của dầu mỏ thường như sau : C : 82 ÷ 87% ; H : 11 ÷ 14% ; S : 0,01 ÷ 7% ; O : 0,01 ÷ 7% ; N : 0,01 ÷ 2%. Sự có mặt của lưu huỳnh trong nhiên liệu rất có hại cho động cơ. Dầu mỏ Việt Nam chứa rất ít lưu huỳnh (< 0,1%).

Các hiđrocacbon trong dầu mỏ được chia thành ba nhóm chính :

– Các *ankan* bao gồm metan và các đồng đẳng khác nhau có thể tới C_{50}.

– Các *xicloankan* gồm chủ yếu là những đồng đẳng của xiclopentan và xiclohexan.

– Các *aren* bao gồm benzen, toluen, xilen, naphtalen, metylnaphtalen...

Dầu mỏ đang khai thác ở nước ta thuộc loại chứa nhiều parafin...

3. Chưng cất dầu mỏ và các sản phẩm chưng cất dầu mỏ

Dầu thô mới lấy từ dưới mỏ lên chưa dùng ngay được mà phải xử lí sơ bộ (loại bỏ nước và muối, phá nhũ tương...) sau đó đem chưng cất phân đoạn (chế biến vật lí).

Trong công nghiệp, dầu mỏ được chưng cất ở áp suất thường trong những tháp cất liên tục, nhờ vậy có thể tách được những phân đoạn dầu có khoảng nhiệt độ sôi khác nhau (x. Bảng IV-2).

Bảng IV-2 CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ THU ĐƯỢC KHI CHƯNG CẤT Ở ÁP SUẤT THƯỜNG

Phân đoạn	Nhiệt độ sôi, °C	Số nguyên tử C trong phân tử	Ứng dụng
Khí	< 40	$C_1 \div C_4$	Nhiên liệu, nguyên liệu tổng hợp hữu cơ...
Ete dầu hỏa	30 ÷ 70	$C_5 \div C_6$	Dung môi
Xăng	50 ÷ 200	$C_5 \div C_{10}$	Nhiên liệu, dung môi
Dầu thắp	170 ÷ 270	$C_{10} \div C_{15}$	Nhiên liệu
Dầu điezen	250 ÷ 350	$C_{13} \div C_{30}$	Nhiên liệu

Phần còn lại sau khi chưng cất ở áp suất thường là một chất lỏng nhớt màu đen nâu (chiếm 40 – 50% dầu thô) gọi là *mazut*. Có thể dùng mazut làm nhiên liệu cho động cơ điêzen, song người ta thường đem chưng cất dưới áp suất thấp hoặc chế biến hóa học.

Khi chưng cất mazut dưới áp suất thấp, ngoài *dầu điezen* người ta còn thu được *dầu nhờn* (để bôi trơn máy), *vazơlin* (hỗn hợp các hiđrocacbon lỏng và rắn, dùng trong y học) và *parafin* (hỗn hợp các hiđrocacbon rắn, dùng làm nến và chất cách điện). Chất bã còn lại có màu đen là *hắc ín* (dùng để rải đường).

Trong số các sản phẩm chưng cất dầu mỏ dưới áp suất thường người ta chú ý nhiều đến phân đoạn xăng vì đó là nhiên liệu cho động cơ đốt trong. Chất lượng của xăng được đánh giá bằng *chỉ số octan* ; Chỉ số octan càng cao chứng tỏ xăng càng tốt.

Người ta quy ước xăng gồm toàn là "isooctan" hay 2,2,4-trimetylpentan $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$ có chỉ số octan là 100 còn xăng chỉ có *n*-heptan $CH_3[CH_2]_5CH_3$ có chỉ số octan bằng 0. Một loại xăng nào đó có chỉ số octan là

a có giá trị tương đương với loại xăng gồm $a\%$ isooctan và $(100 - a)\%$ n-heptan.

Xăng ôtô loại tốt có chỉ số octan là 85, có nghĩa là tương đương với hỗn hợp gồm 85% isooctan và 15% n-heptan. Xăng máy bay có chỉ số octan không thấp hơn 100.

Những xăng thu được bằng cách chưng cất dầu mỏ có chỉ số octan thấp vì thường chứa nhiều n-ankan và xicloankan, ít ankan mạch nhánh và aren. Để làm tăng chỉ số octan cho những xăng này người ta thường pha thêm tetraetyl chì $Pb(C_2H_5)_4$ vào xăng (gọi là xăng pha chì). Tuy vậy, chì rất độc, làm ô nhiễm môi trường. Vì vậy, hiện nay nước ta và nhiều nước khác trên thế giới đã thôi không sử dụng xăng pha chì.

Để tăng khối lượng xăng thu được từ sự chế biến dầu mỏ và để có được nhiều xăng có chỉ số octan cao, người ta đã chế biến hóa học một số phân đoạn dầu mỏ. Đó là các quá trình như crackinh (để thu được nhiều xăng), rifominh (để tăng chất lượng xăng)...

4. Chế biến dầu mỏ bằng các phương pháp hóa học

a) Crackinh

Ta đã biết (x. §II-2) crackinh là quá trình "bẻ gãy" phân tử hiđrocacbon mạch dài ở một liên kết C–C bất kì để tạo thành các phân tử hiđrocacbon mạch ngắn hơn.

Người ta crackinh những phân đoạn nặng của dầu mỏ (dầu điezen và mazut), nhờ vậy tạo thêm được một lượng xăng đồng thời thu được *khí crackinh*. Thành phần của khí crackinh phụ thuộc nhiều vào điều kiện phản ứng (crackinh nhiệt ở áp suất cao, crackinh xúc tác ở áp suất không cao...), nó gồm chủ yếu là metan, etilen, propen, buten... nên khí crackinh là nguyên liệu quan trọng cho tổng hợp hữu cơ.

Người ta có thể tiến hành crackinh dầu mỏ dưới áp suất hiđro (gọi là *hiđrocrackinh*) nhằm tăng lượng ankan lỏng và do đó tăng lượng nhiên liệu lỏng :

$$CH_3[CH_2]_xCH_2CH_2[CH_2]_yCH_3 \xrightarrow{\text{Crackinh}} CH_3[CH_2]_{x-1}CH{=}CH_2 + CH_3[CH_2]_yCH_3$$

$$CH_3[CH_2]_xCH_2CH_2[CH_2]_yCH_3 \xrightarrow[\text{Hiđrocrackinh}]{+H_2} CH_3[CH_2]_xCH_3 + CH_3[CH_2]_yCH_3$$

b) Rifominh

Rifominh là quá trình làm biến đổi cấu trúc của hiđrocacbon từ mạch thẳng sang mạch nhánh, mạch vòng no và vòng thơm nhằm làm tăng chất lượng của xăng (tăng chỉ số octan).

Để thực hiện quá trình rifominh người ta cho xăng có chỉ số octan thấp (thu được bằng phương pháp chưng cất) cùng với hiđro đi qua chất xúc tác (các kim loại như Pt, Pd, Ni... trên chất mang là nhôm oxit hoặc nhôm silicạt) ở 500^oC dưới áp suất 35–65atm.

Trong quá trình rifominh xảy ra 3 loại phản ứng chủ yếu sau đây :

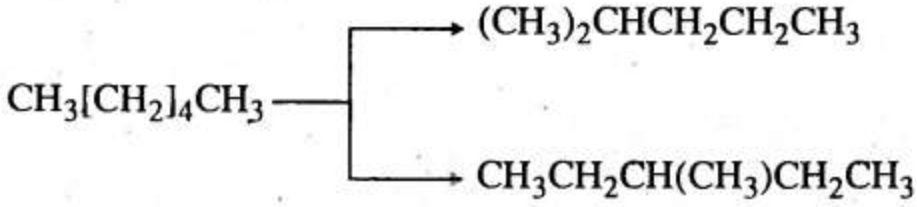
– Đehiđro hóa xicloankan thành aren. Thí dụ :

$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

– Đehiđro hóa-đóng vòng ankan thành aren. Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_4CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + 4H_2$$

– Đồng phân hóa ankan mạch thẳng thành ankan mạch nhánh : Thí dụ :



Ngoài ra còn có thể xảy ra các phản ứng hiđrocrackinh, đeankyl hóa (tách nhóm ankyl), v.v...

c) Ankyl hóa

Để tạo ra nhiều hiđrocacbon có chỉ số octan cao, người ta có thể cho anken tác dụng với ankan có mặt chất xúc tác như HF, $AlCl_3$, H_2SO_4 đđ, v.v... Thí dụ :

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + (CH_3)_2CHCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$$

$$CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_2CHCH_3 \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$$

Để tránh quá trình trùng hợp anken người ta dùng những lượng dư ankan.

III. KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN

1. Khí mỏ dầu

Khí mỏ dầu còn gọi là *khí đồng hành* có trong các mỏ dầu, một phần tan trong dầu mỏ và một phần tách thành lớp khí ở phía trên lớp dầu.

Thành phần chính của khí mỏ dầu là metan (chiếm 50 – 70%) còn lại là etan, propan, butan, pentan... và các chất vô cơ như nitơ, cacbon đioxit, hiđro sunfua...

Trong quá trình khai thác dầu mỏ ở thềm lục địa phía nam nước ta có hàng triệu mết khối khí thoát ra mỗi ngày đêm ; một phần lớn khí đó được dẫn vào đất liền dùng làm nhiên liệu cho công nghiệp điện và đời sống.

2. Khí thiên nhiên

Khí thiên nhiên thường có nhiều trong các mỏ khí, tại đó khí tích tụ trong các lớp xốp ở những độ sâu khác nhau và được bao bọc bởi các lớp không thấm nước và khí như đất sét. Khi khoan trúng mỏ khí, do có áp suất cao khí thiên nhiên tự phun lên.

Khí thiên nhiên có thành phần gần giống khí mỏ dầu nhưng hàm lượng metan cao hơn nhiều (metan có thể chiếm tới hơn 95%), ngoài ra còn có etan, propan... và một số chất vô cơ như nitơ, heli, v.v...

Hiện nay ta đang khai thác khí thiên nhiên ở miền bờ biển Tiền Hải (Thái Bình), đã phát hiện và đang khai thác một số mỏ khí ở vùng biển phía Nam.

3. Ứng dụng của khí mỏ dầu và khí thiên nhiên

Do chứa nhiều metan và một số đồng đẳng thấp của metan, khí mỏ dầu và khí thiên nhiên là những nguồn nguyên liệu và nhiên liệu quan trọng cho công nghiệp và đời sống.

a) Nhiên liệu : Sau khi làm sạch để loại bỏ các khí có hại và không cần thiết như H_2S... khí thiên nhiên và khí mỏ dầu được dùng trực tiếp làm khí đốt cho công nghiệp và trong đời sống. Các khí này còn được hóa lỏng dưới áp lực cao để đóng vào các bình kim loại để tiện vận chuyển và sử dụng. Chẳng hạn các bình "ga" để đun nấu trong gia đình chứa chủ yếu là propan và butan với tỉ lệ khác nhau.

Khí thiên nhiên khai thác ở Thái Bình được dùng làm nhiên liệu cho công nghiệp địa phương (gốm, sứ, điện, v.v...)

b) Nguyên liệu cho công nghiệp hóa học

Bằng các phương pháp khác nhau người ta có thể tách riêng các hiđrocacbon (metan, etan, propan, butan, isobutan v.v...) từ khí mỏ dầu và khí thiên nhiên, sau đó sử dụng riêng rẽ các hiđrocacbon này. Thí dụ :

Metan được dùng để sản xuất axetilen, ancol metylic, andehit fomic (từ đó sản xuất chất dẻo), hiđro (để sản xuất amoniac, phân đạm...).

Butan được dùng để điều chế buta-1,3-đien (sản xuất cao su tổng hợp), axit axetic...

BÀI TẬP

IV-20 Nêu thành phần và ứng dụng của :

a) Khí lò cốc ;

b) Khí thiên nhiên ;

c) Khí mỏ dầu (khí đồng hành) ;

d) Khí crackinh.

IV-21 **a)** Tại sao quá trình chưng cất than mỏ trong lò cốc phải thực hiện trong điều kiện không có không khí ? Nhựa than mỏ thu được dùng để làm gì ?

b) Chưng cất nhựa than mỏ thu được một hỗn hợp gồm naphtalen, phenol C_6H_5OH và piriđin C_5H_5N ; làm thế nào tách riêng ba chất đó ?

IV-22 **a)** Bản chất và ý nghĩa của các quá trình cracking và rifominh dầu mỏ là gì ?

b) Crackinh 2-metyl-4-(3-metylpentyl)-1(2-metylpropyl)xiclohexan ; viết công thức cấu tạo của các sản phẩm chính.

c) Rifominh *n*-hexan gây ra các quá trình : đồng phân hoá thành 2,2-đimetylbutan và 2,3-đimetylbutan, vòng hoá thành xiclohexan và metylxiclopentan, thơm hoá thành benzen. Viết sơ đồ các phản ứng.

IV-23 Một loại khí thiên nhiên có thành phần về thể tích như sau :

CH_4 85% ; C_2H_6 10% ; N_2 2% và CO_2 3%.

a) Người ta chuyển lượng metan trong $1000m^3$ khí thiên nhiên (đo ở đktc) thành axetilen (hiệu suất 50%) rồi thành vinyl clorua (hiệu suất 80%). Viết các phương trình phản ứng và tính lượng vinyl clorua thu được.

b) Người ta đốt cháy hoàn toàn khí thiên nhiên để đun nước, giả sử toàn bộ nhiệt tỏa ra chỉ để làm nóng nước. Tính thể tích khí thiên nhiên (đo ở đktc) cần để đun nóng 100 lít nước từ 20^oC lên tới 100^oC. Biết rằng ΔH của quá trình đốt cháy CH_4 và C_2H_6 lần lượt là −880 kJ/mol và −1560 kJ/mol ; muốn cho 1 ml nước nóng thêm 1° cần 4,18 J.

Chương V

DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

§V-1 ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP, ĐỒNG PHÂN VÀ CẤU TRÚC CỦA DẪN XUẤT HALOGEN

I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng halogen ta được **dẫn xuất halogen**, kí hiệu là RHal :

R – H	R – Cl	R – Br	R – I	R – F
Hiđrocacbon	Dẫn xuất clo	Dẫn xuất brom	Dẫn xuất iot	Dẫn xuất fluo

Vậy, dẫn xuất halogen là những hợp chất chứa nguyên tử halogen nối với gốc hiđrocacbon.

Tùy theo số lượng nguyên tử halogen trong phân tử ta phân biệt : *dẫn xuất monohalogen, dẫn xuất đihalogen, dẫn xuất trihalogen* ... và *dẫn xuất polihalogen*. Thí dụ : CH_3–Cl, CH_2Cl – CH_2Cl, $CHCl_3$, CF_2Cl_2, v.v...

Tùy theo đặc điểm cấu trúc của gốc hiđrocacbon, ta phân biệt : *dẫn xuất halogen no* (R là gốc no), *dẫn xuất halogen không no* (R là gốc không no), *dẫn xuất halogen thơm* (R là gốc thơm) ... Thí dụ CH_3CH_2–Cl, CH_2=CH–Cl, C_6H_5–Cl, v.v...

Tùy theo bậc của nguyên tử cacbon liên kết với halogen ta phân biệt dẫn xuất halogen bậc một (thí dụ CH_3–CH_2–I), dẫn xuất halogen bậc hai (thí dụ CH_3–CHI–CH_3) và dẫn xuất halogen bậc ba (thí dụ $[CH_3]_3$C–I).

II. DANH PHÁP

1. Danh pháp thay thế

Tên của dẫn xuất halogen được hình thành bằng cách thêm tiền tố *halogeno-* (hay *halogen-*) vào tên của hiđrua nền (mạch chính, vòng chính) kèm theo số chỉ vị trí của nguyên tử halogen. Thí dụ :

CH_3–Cl	Clorometan (hay Clometan)
$CH_3CH_2CH_2$–Cl	1-Cloropropan (hay 1-Clopropan)
$CH_3CHBrCHBrCH_3$	2,3-Đibromobutan (hay 2,3-Đibrombutan)
$(CH_3)_3C-I$	2-Iođo-2-metylpropan (hay 2-Iot-2-metylpropan)
CH_2=$CHCH_2$–Cl	3-Cloroprop-1-en (hay 3-Cloprop-1-en)
C_6H_5Br	Bromobenzen (hay Brombenzen)
CH_2=$CHCF$=CH_2	2-Fluorobuta-1,3-đien (hay 2-Flobuta-1,3-đien).

2. Danh pháp loại chức

Tên của dẫn xuất halogen là tổ hợp tên của nhóm (hay gốc) hiđrocacbon với tên của nguyên tử halogen ở dạng anion halogenua. Thí dụ :

CH_3–Cl	Metyl clorua	CH_2=CH–Cl	Vinyl clorua
$(CH_3)_3C$–I	*tert*-Butyl iođua	$C_6H_5CH_2$–Br	Benzyl bromua

3. Danh pháp thông thường

Tên thông thường của một số dẫn xuất polihalogen được IUPAC lưu dùng. Đó là $CHCl_3$ clorofom (tên thay thế : triclorometan), CHI_3 iođofom (triiođometan), $CHBr_3$ bromofom (tribomometan), CCl_4 cacbon tetraclorua (tetraclorometan).

Có một nhóm các dẫn xuất polihalogen chỉ chứa F, Cl và C gọi chung là clorofluorocacbon hay CFC (được dùng nhiều trước đây làm chất sinh hàn cho các máy lạnh, làm chất tạo sol khí, ...) tuy có tên hệ thống song trong thương mại vẫn dùng tên thông thường là *freon*. Thí dụ :

CCl_2F_2	Freon-12	(Điclorođifluorometan)
$CClF_2$–$CClF_2$	Freon-114	(1,2-Điclorotetrafluoroetan)
CCl_2F–$CClF_2$	Freon-113	(1,1,2-Triclorotrifluoroetan)

III. ĐỒNG PHÂN

1. Đồng phân cấu tạo

a) Đồng phân về vị trí nguyên tử halogen. Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	1-Clorobutan (Butyl clorua)
$CH_3CH_2CHClCH_3$	2-Clorobutan (*sec*-Butyl clorua)
$CH_3CH_2CHCl_2$	1,1-Đicloropropan (Propyliđen điclorua)

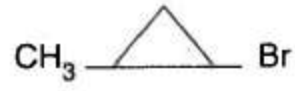
$CH_3CCl_2CH_3$	2,2,-Đicloropropan (Isopropyliđen điclorua)
$CH_3CHClCH_2Cl$	1,2-Đicloropropan (Propylen điclorua)
$CH_2ClCH_2CH_2Cl$	1,3-Đicloropropan (Trimetylen điclorua)

b) Đồng phân về mạch cacbon. Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$
1-Clorobutan
(Butyl clorua)

1-Bromoxiclobutan

$(CH_3)_2CHCH_2Cl$
1-Cloro-2-metylpropan
(Isobutyl clorua)



1-Bromo-2-metylxiclopropan

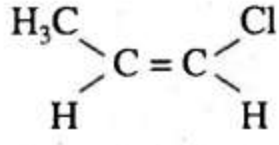
c) Đồng phân về vị trí liên kết bội. Thí dụ :

$CH_2=CHCH_2-Br$
3-Bromoprop-1-en

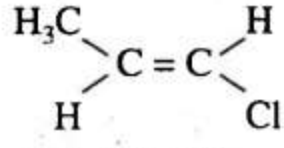
$CH_3CH=CH-Br$
1-Bromoprop-1-en

2. Đồng phân lập thể

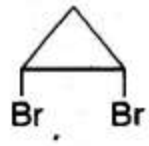
a) Đồng phân hình học. Thí dụ :



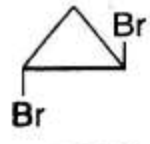
cis- hoặc (Z)-1-Cloroprop-1-en



trans- hoặc *(E)*-1-Cloroprop-1-en

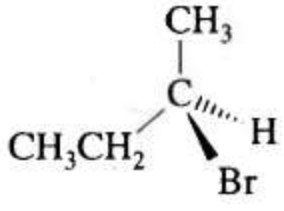


cis- hoặc *(Z)*-1,2-Đibromoxiclopropan



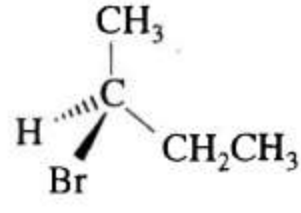
trans- hoặc *(E)*-1,2-Đibromoxiclopropan

b) Đồng phân quang học. Thí dụ :



(R)-2-Bromobutan

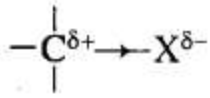
mặt phẳng đối xứng



(S)-2-Bromobutan

III. CẤU TRÚC

Do sự khác nhau về độ âm điện, liên kết C–X luôn luôn phân cực về phía X làm xuất hiện một phần điện tích dương (δ^+) ở nguyên tử C và một phần điện tích âm (δ^-) ở X :



Năng lượng của liên kết C – F là lớn nhất (442 kJ/mol) và nhỏ nhất là của C–I (240 kJ/mol) :

$$C-F > C-Cl > C-Br > C-I$$

Do đó trong các phản ứng hóa học liên kết C–I dễ bị đứt hơn cả.

Khi nguyên tử halogen liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon của nối đôi hay vòng thơm, ta thấy có sự liên hợp (x. §I-5) giữa cặp electron tự do *n* và cặp electron π :

kết quả là sự phân cực C→Cl yếu đi và liên kết C–Cl ngắn lại(*), khó bị đứt ra trong phản ứng hóa học.

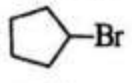
BÀI TẬP

V-1 Viết công thức cấu tạo và gọi tên theo danh pháp thay thế các dẫn xuất halogen có công thức phân tử dưới đây. Chỉ rõ những chất có đồng phân hình học và những chất có đồng phân quang học.

a) $C_5H_{11}Cl$; **b)** $C_4H_8Br_2$; **c)** C_4H_7Cl.

V-2 Gọi tên mỗi chất sau đây theo hai cách khác nhau :

a) $(CH_3)_3C–Cl$ **b)** $(CH_3)_2CH–Cl$; **c)** $(CH_3)_3C–CH_2–Br$

d) $CH_3CH_2CHClCH_3$; **e)**  ; **g)** $CH_2=CH–CH_2–I$

Chỉ rõ bậc của mỗi dẫn xuất halogen đó.

V-3 So sánh độ phân cực của các liên kết C–Cl trong các hợp chất sau :

a) Etyl clorua và vinyl clorua ; **b)** Clorobenzen và cloroxiclohexan (xiclohexyl clorua).

Trên cơ sở đó so sánh khả năng phản ứng của các nguyên tử clo.

(*) Momen lưỡng cực μ (D)/độ dài liên kết d (Å) của C–Cl trong $CH_3CH_2–Cl$ là 2,02D/1,78 Å còn trong $CH_2=CH–Cl$ là 1,44D/1,73Å.

§V-2 TÍNH CHẤT CỦA DẪN XUẤT HALOGEN

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Do sự phân cực và có phân tử khối lớn hơn nên nhiệt độ sôi của dẫn xuất monohalogen no cao hơn của ankan tương ứng. Nhiệt độ sôi tăng theo sự tăng của nguyên tử khối halogen (nếu gốc hiđrocacbon như nhau) và của mạch cacbon (nếu halogen như nhau).

Mặt khác, nhiệt độ sôi giảm dần từ dẫn xuất bậc I đến dẫn xuất bậc III (x. Bảng V-1).

Bảng V-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT HALOGEN

Dẫn xuất halogen	Clorua		Bromua		Iođua	
	t_s, °C	d_4^{20}	t_s, °C	d_4^{20}	t_s, °C	d_4^{20}
$CH_3 - X$	–24	0,920	5	1,732	42	2,279
$C_2H_5 - X$	13	0,910	38	1,430	72	1,933
n-C_3H_7-X	47	0,890	71	1,353	102	1,747
i-C_3H_7-X	37	0,860	60	1,310	89	1,703
n-C_4H_9-X	78	0,884	102	1,275	131	1,617
i-C_4H_9-X	69	0,866	91	1,250	120	1.606
sec-C_4H_9–X	68	0,871	91	1,251	119	–
tert-C_4H_9-X	51	0,851	73	1,222	100	–
C_6H_5-X	132	1,107	156	1,499	188	1,832
CHX_3	61	1,498	150	2,890	(rắn)	4,008
CX_4	77	1,594	190(rắn)	3,420	(rắn)	4,320

Các dẫn xuất halogen đều không tan (hoặc tan rất ít) trong nước, song dễ tan trong nhiều dung môi hữu cơ.

Trên phổ hồng ngoại của dẫn xuất halogen có các dải 1450 ÷ 1000 cm^{-1} (đặc trưng cho C – F), 800 ÷ 600 cm^{-1} (C – Cl), 600 ÷ 500 cm^{-1} (C – Br và C – I).

Tín hiệu cộng hưởng của proton ở nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với halogen phụ thuộc bản chất và số lượng nguyên tử halogen. Thí dụ : CH_3Br 2,69 ppm, CH_3Cl 3,06 ppm, CH_3F 4,17 ppm ; CH_2F_2 5,45 ppm ; CHF_3 6,49 ppm.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Do có sự phân cực nên liên kết $C \rightarrow X$ là trung tâm phản ứng của dẫn xuất halogen, song khả năng phản ứng biến đổi theo trật tự sau :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-I > -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Br > -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl \gg -\overset{|}{\underset{|}{C}}-F$$

Đó chính là trật tự tăng dần năng lượng liên kết C–X và giảm dần độ phân cực hoá của halogen.

Các dẫn xuất fluo rất trơ về mặt hóa học, chủ yếu vì năng lượng liên kết C–F rất lớn.

Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen còn phụ thuộc nhiều vào gốc hiđrocacbon. Chẳng hạn, nếu halogen như nhau thì khả năng phản ứng giảm theo thứ tự sau :

$$C_6H_5CH_2-Cl \approx CH_2=CHCH_2-Cl > CH_3CH_2-Cl > CH_2=CH-Cl \approx C_6H_5-Cl$$

1. Phản ứng thế nguyên tử halogen

Các dẫn xuất halogen R–I, R–Br, R–Cl tham gia phản ứng thế với các tác nhân nucleophin như $HO^{(-)}$, $C_2H_5O^{(-)}$, $CN^{(-)}$, H_2O, NH_3, v.v... Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-Br + HO^{(-)} \xrightarrow{\text{nước}} CH_3-CH_2-OH + Br^{(-)} \text{ (thủy phân)}$$

$$CH_3-CH_2-Cl + I^{(-)} \xrightarrow{\text{dm}} CH_3-CH_2-I + Cl^{(-)} \text{ (trao đổi halogen)}$$

Sơ đồ chung :

$$\overset{\delta+}{R} \rightarrow \overset{\delta-}{X} + Y^{(-)} \xrightarrow{\text{dung môi}} R-Y + X^{(-)}$$

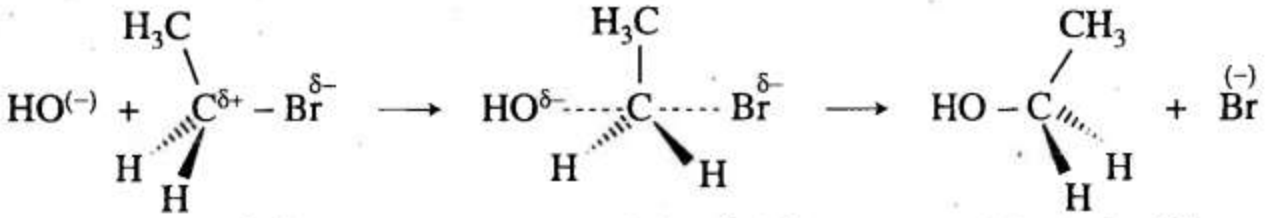
X : I, Br, Cl

$Y^{(-)}$: $HO^{(-)}$, $CH_3O^{(-)}$, $CN^{(-)}$, $CH_3COO^{(-)}$, $RC\equiv C^{(-)}$, $H_2\ddot{O}$, $CH_3\ddot{O}H$, $\ddot{N}H_3$, v.v...

Cơ chế phản ứng. Có hai loại :

a) Cơ chế phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử (kí hiệu S_N2)

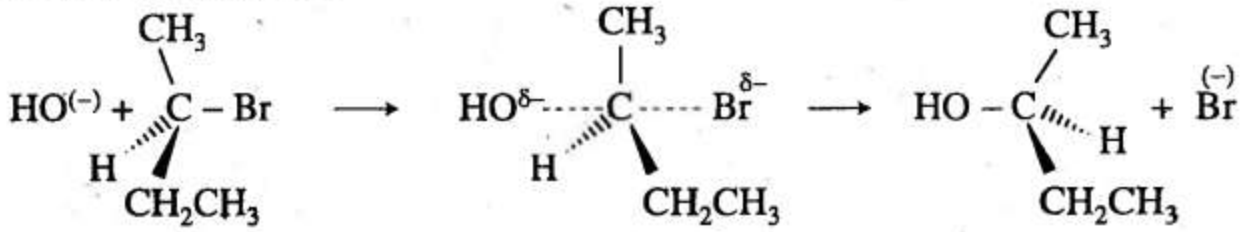
Theo cơ chế này, phản ứng chỉ có một giai đoạn, trong đó có sự tham gia của hai tiểu phân (lưỡng phân tử) là dẫn xuất halogen và tác nhân nucleophin, sinh ra sản phẩm thế (thế nucleophin). Để tạo ra sản phẩm, hệ chất đầu phải vượt qua *trạng thái chuyển tiếp* (ứng với cực đại năng lượng trên giản đồ ; x. Hình I-7 và V-1a) :



Hệ các chất đầu — Trạng thái chuyển tiếp — Hệ các sản phẩm

Ở trạng thái chuyển tiếp trên, liên kết C–Br đang đứt ra nên được biểu thị bằng đường ----, còn liên kết C–O đang hình thành và cũng được biểu thị như vậy. Điện tích âm được phân bố chủ yếu ở các nguyên tử Br và O.

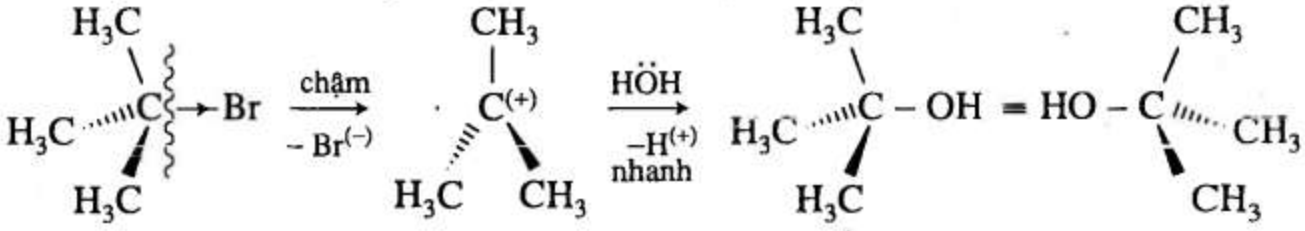
Chú ý rằng tác nhân nucleophin $HO^{(-)}$ tấn công vào nguyên tử $C^{\delta+}$ từ phía đối lập với nguyên tử brom và tạo ra sản phẩm có cấu hình khác với chất đầu. Vì vậy, khi thuỷ phân $CH_3CH_2CHBrCH_3$ có cấu hình *R* ta được $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ có cấu hình *S* và ngược lại :



(R)-2-Bromobutan — Trạng thái chuyển tiếp — *(S)*-Butan-2-ol

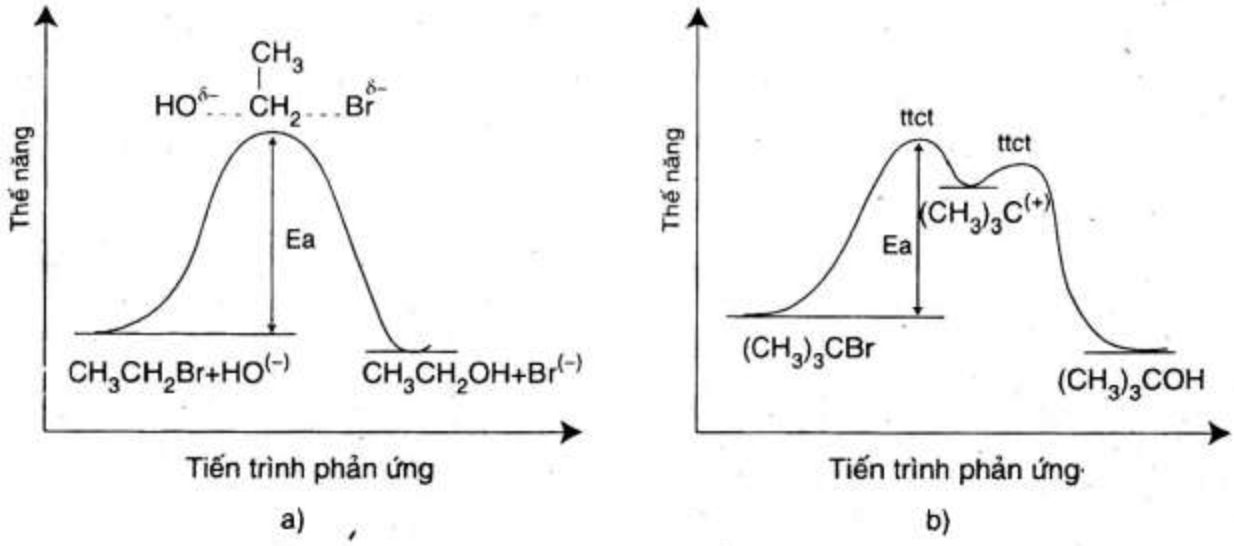
b) Cơ chế phản ứng thế nucleophin đơn phân tử (kí hiệu S_N1)

Theo cơ chế này phản ứng gồm hai giai đoạn ; ở giai đoạn chậm do ảnh hưởng của dung môi... chỉ có phân tử dẫn xuất halogen bị phân li (đơn phân tử) thành cacbocation và anion halogen, sau đó cacbocation kết hợp với tác nhân nucleophin sinh ra sản phẩm (x. Hình V-1b). Thí dụ :



Chất đầu — Cacbocation (cấu trúc phẳng) — Sản phẩm

Do cacbocation có cấu trúc phẳng nên tác nhân nucleophin $H_2\ddot{O}$ có thể tấn công $C^{(+)}$ từ phía trước hay từ phía sau với xác suất như nhau. Vì vậy, nếu xuất phát từ một dẫn xuất halogen $CH_3CH_2CBr(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ có cấu hình (*R*) hoặc cấu hình (*S*) ta sẽ thu được hỗn hợp sản phẩm $CH_3CH_2COH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ có cấu hình khác nhau với số mol gần bằng nhau.



Hình V-1 Giản đồ năng lượng của các phản ứng S_N2 (a) và S_N1 (b).

Phản ứng thế nucleophin của dẫn xuất halogen xảy ra theo cơ chế nào (S_N2 hoặc S_N1) điều đó tùy thuộc trước hết vào cấu trúc của gốc hiđrocacbon. Bậc của dẫn xuất halogen càng cao thì dẫn xuất càng dễ tham gia phản ứng S_N1, nhưng lại càng khó tham gia phản ứng S_N2. Thí dụ :

S_N2 : $CH_3-X > CH_3CH_2-X > (CH_3)_2CH-X > (CH_3)_3C-X$

S_N1 : $CH_3-X < CH_3CH_2-X < (CH_3)_2CH-X < (CH_3)_3C-X$

Các dẫn xuất anlyl như $CH_2=CH-CH_2-X$ và dẫn xuất benzyl như $C_6H_5-CH_2-X$ (X ở cách C_{sp^2} một C_{sp^3}) dễ tham gia cả S_N2 lẫn S_N1.

Trái lại, các dẫn xuất vinyl như $CH_2=CH-X$ và dẫn xuất phenyl như C_6H_5-X (X liên kết trực tiếp với C_{sp^2}) khó hoặc không tham gia cả S_N2 lẫn S_N1.

Như vậy $CH_2=CH-CH_2-X$ (dẫn xuất anlyl), $C_6H_5-CH_2-X$ (dẫn xuất benzyl) và $(CH_3)_2CH-X$ (dẫn xuất halogen no bậc hai) có thể tham gia đồng thời hai phản ứng S_N2 và S_N1. Muốn cho phản ứng ưu tiên theo một cơ chế nào đó, ta thay đổi điều kiện phản ứng. Thí dụ : Nếu tăng nồng độ $OH^{(-)}$ phản ứng sẽ ưu tiên S_N2 ; khi dùng $OH^{(-)}$ rất loãng và đun nóng phản ứng S_N1 sẽ chiếm ưu thế.

Nhờ phản ứng thế nucleophin từ dẫn xuất halogen người ta có thể tổng hợp hàng loạt chất hữu cơ khác nhau như ancol, ete, este, nitrin, ankin, v.v...

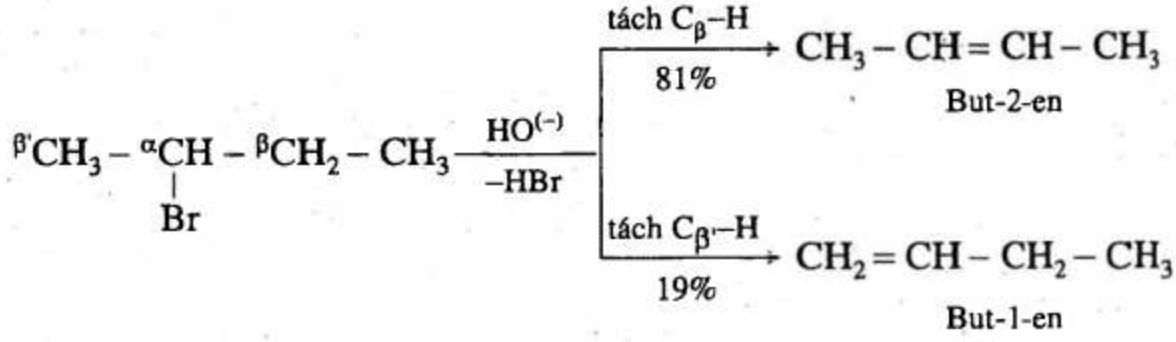
2. Phản ứng tách hiđro halogenua

Trong dung môi phân cực (thường là ancol) và có mặt một bazơ, các dẫn xuất halogen no RI, RBr, RCl có thể bị tách hiđro halogenua tạo thành anken. Thí dụ ;

$$HO^{(-)} + H\overset{\beta}{-}CH_2\overset{\alpha}{-}CH_2-Br \xrightarrow{\text{Ancol etylic}} HOH + CH_2=CH_2 + Br^{(-)}$$

Trong phản ứng tạch, nguyên tử halogen bị tách ra cùng với nguyên tử hiđro ở *cacbon kề bên*, tức là C_β. Khi có hai hoặc ba loại C_β (trường hợp các dẫn xuất halogen bậc II và bậc III), hướng của phản ứng tách tuân theo **quy tắc Zaixep,** mà nội dung là *nguyên tử halogen bị tách ưu tiên cùng với nguyên tử hiđro ở* C_β *bậc cao hơn, tạo thành anken có nhiều nhóm ankyl hơn ở nối đôi.*

Thí dụ :



Cơ chế phản ứng tách. Có hai loại :

a) Phản ứng tách lưỡng phân tử (kí hiệu E2)

Khi dùng bazơ với nồng độ cao, các dẫn xuất halogen bậc I và bậc II dễ tham gia phản ứng *E2* tương tự phản ứng S_N2 ở trên, tức là phản ứng một giai đoạn, trong đó hệ chất đầu gồm dẫn xuất halogen và bazơ phải đi qua một trạng thái chuyển tiếp. Thí dụ :

$$HO^{(-)} + H-CH_2-\overset{\delta+}{C}H_2\rightarrow\overset{\delta-}{B}r \longrightarrow \underset{\text{Trạng thái chuyển tiếp}}{HO^{\delta-}\cdots H\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots\overset{\delta-}{B}r} \longrightarrow$$

Hệ các chất đầu

$$\longrightarrow \underset{\text{Hệ các sản phẩm}}{HOH + CH_2=CH_2 + Br^{(-)}}$$

Ở trạng thái chuyển tiếp các liên kết đang bị đứt ra (C...Br và C...H) và các liên kết đang hình thành (O....H và C⋯⋯C) đều được mô tả bằng những đường gián đoạn (chấm chấm).

b) Cơ chế phản ứng tách đơn phân tử (kí hiệu E1)

Khi nồng độ bazơ thấp, trong dung môi phân cực và đun nóng, các dẫn xuất halogen bậc cao bị phân li thành cacbocation (giai đoạn chậm) sau đó cacbocation bị tách $H^{(+)}$ (giai đoạn nhanh) tạo thành anken. Thí dụ :

$$(CH_3)_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[-Br^{(-)}]{\text{chậm}} (CH_3)_2\overset{(+)}{C}-CH_3 \xrightarrow[-H^{(+)}]{\text{nhanh}} (CH_3)_2C=CH_2$$

tert-Butyl bromua — Cation *tert*-butyl — Isobutilen

3. Phản ứng với kim loại

a) Phản ứng tạo thành hợp chất cơ magie RMgX

Thí dụ :

$$C_2H_5-I + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} C_2H_5-MgI$$

Etylmagie iođua

$$C_6H_5-Br + Mg \xrightarrow{\text{tetrahiđrofuran}} C_6H_5-MgI$$

Phenylmagie bromua

Hợp chất cơ magie là những hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử magie liên kết trực tiếp với gốc hiđrocacbon. Những hợp chất này (còn được gọi là *hợp chất Grinha*) rất quan trọng trong tổng hợp các chất hữu cơ, nhất là tổng hợp tăng mạch ancol thuộc các bậc khác nhau và tổng hợp axit cacboxylic.

b) Phản ứng Vuyếc

Đây là phản ứng tổng hợp ankan từ dẫn xuất halogen và natri kim loại. Thí dụ :

$$CH_3CH_2\boxed{-I + 2Na + I-}CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2NaI$$

Etyl iođua — Butan

Nếu cho hỗn hợp hai dẫn xuất halogen khác nhau tác dụng với natri thì sẽ thu được hỗn hợp ba ankan. Thí dụ :

$$CH_3CH_2-I + CH_3-I + 2Na \xrightarrow[-2NaI]{} \begin{cases} CH_3-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

Để điều chế chỉ một ankan duy nhất từ hai dẫn xuất halogen khác nhau, người ta dùng *phương pháp Coray–Hau*, nhờ phản ứng của một dẫn xuất halogen với liti rồi đến các phản ứng với CuI và dẫn xuất halogen thứ hai. Thí dụ :

$$2CH_3CH_2I \xrightarrow{2Li} 2CH_3CH_2Li \xrightarrow[-LiI]{CuI} (CH_3CH_2)_2CuLi \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\substack{-CH_3CH_2Cu\\-LiI}]{CH_3I} CH_3CH_2CH_3$$

III. ĐẶC TÍNH CỦA CÁC DẪN XUẤT FLUO

Tính chất của các dẫn xuất fluo rất khác nhau tùy theo số nguyên tử F liên kết với một nguyên tử cacbon.

Nếu chỉ có một F liên kết với một nguyên tử cacbon no, dẫn xuất fluo rất độc, không bền và có thể tự phân hủy. Thí dụ $C_6H_5CH_2F$, $FCH_2–CH_2F$, v.v...

Nếu có hai hoặc ba nguyên tử F ở một nguyên tử cacbon, dẫn xuất này lại không độc và rất bền vững về mặt hóa học. Đó là trường hợp của CH_3CHF_2, $C_6H_5CF_3$, CCl_2F_2, v.v...

Ưu điểm của CCl_2F_2 (Freon-12) và các "clorofluorocacbon" (CFC) khác là rất bền, không cháy, không mùi, không độc, dễ bay hơi... nên được dùng làm chất sinh hàn và chất tạo sol khí trong các bình xịt. Tuy vậy, chúng có nhược điểm lớn là phá hủy tầng ozon bảo vệ Trái Đất, cho nên người ta đang tìm cách hạn chế và ngừng việc sản xuất và sử dụng các chất này.

Nếu trong phân tử chỉ có các nguyên tử fluo và cacbon (gọi là các *pefluorocacbon* hay *dẫn xuất pefluo*), thí dụ CF_4, C_2F_6, C_4F_{10} v.v... thì các hợp chất này có độ bền hóa học cao một cách đặc biệt : không tác dụng với axit mạnh, bazơ mạnh, natri kim loại, v.v... Cho nên polime $+CF_2–CF_2+_n$ là chất rất bền hầu như với mọi hóa chất (trừ F_2).

BÀI TẬP

V-4 Sắp xếp theo trình tự tăng dần nhiệt độ sôi và giải thích :

a) $C_2H_5–F$; $C_2H_5–Br$; $C_2H_5–I$; $C_2H_5–Cl$.

b) *n*-$C_5H_{11}–Cl$; *sec*-C_4H_9Cl ; *tert*-C_4H_9Cl ; *n*-C_4H_9Cl.

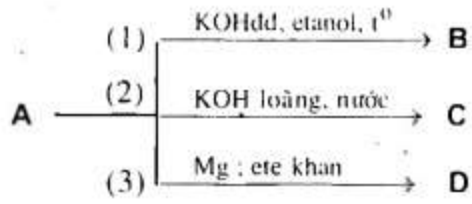
c) *n*-$C_7H_8F_8$; *n*-C_7F_{16}.

V-5 Đun nóng các dẫn xuất clo sau đây với dung dịch NaOH đậm đặc trong nước (cơ chế S_N2) :

a) $CH_3CH_2CH_2–Cl$; **b)** $(CH_3)_2CH–Cl$; **c)** $(CH_3)_3C–Cl$

Sắp xếp các dẫn xuất clo đó theo trình tự tăng dần tốc độ phản ứng. Giải thích.

V-6 **A** là một dẫn xuất halogen có công thức phân tử C_4H_9Br. Người ta chuyển hóa **A** theo sơ đồ sau :



B là sản phẩm chính và có cấu hình *trans*.

a) Xác định cấu tạo của **A**, **B**, **C** và **D**.

b) Trình bầy cơ chế của các phản ứng (1) và (2).

V-7 Đun nóng các hợp chất dưới đây với dung dịch KOH trong etanol.

a) 3-Bromo-2,3-dimetylpentan ; b) 4-Cloro-5-metylhept-1-en ;

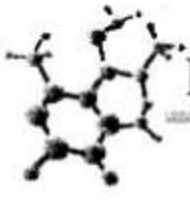
c) 2-Bromo-3-metyl-1-phenylbutan.

Trong từng trường hợp, viết công thức cấu trúc của tất cả các sản phẩm hữu cơ sinh ra theo thứ tự giảm dần hàm lượng tương đối.

V-8 Đốt cháy 1,960 mg hợp chất **X** sinh ra 1,743mg CO_2 và 0,712mg H_2O. Khi cho 0,06 gam **X** tác dụng với HNO_3 đđ và $AgNO_3$ thu được 0,173 gam AgCl. Tỉ khối hơi của **X** so với hidro bằng 49,5.

Xác định công thức phân tử của **X**.

Viết công thức cấu tạo và công thức Niumen cho cấu dạng bền nhất của **X**.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ Va

CÁC CLOROFLUOROCACBON (CFC) VÀ SỰ SUY GIẢM TẦNG OZON

Loại hợp chất hữu cơ đơn giản chỉ chứa clo, fluo và cacbon, như CF_2Cl_2, $CFCl_3$, $C_2F_4Cl_2$, $C_2F_3Cl_3$... được gọi chung là các clorofluorocacbon (viết tắt CFC). Đó là những chất sinh hàn rất tốt, dùng rất tiện lợi làm chất tạo sol khí cho các bình xịt, bình phun các sản phẩm khác nhau. Tuy nhiên các chất CFC lại là những chất phá huỷ mạnh nhất tầng ozon bảo vệ Trái Đất.

Ozon nằm ở tầng bình lưu cách bề mặt Trái Đất từ 20 đến 40 km, tạo nên một lá chắn che chở cho con người và mọi sinh vật trên Trái Đất tránh khỏi ảnh hưởng rất nguy hiểm của các bức xạ tử ngoại và các bức xạ có hại khác từ Mặt Trời rọi xuống Trái Đất. Những bức xạ này gây nên các bệnh như ung thư da, đục nhân mắt v.v... Đáng tiếc rằng trong mấy thập kỉ gần đây, tầng ozon bị suy giảm nhanh là do chính các chất CFC mà con người đã tạo ra và sử dụng.

Cơ chế phá huỷ tầng ozon bởi các CFC như sau : dưới tác dụng của tia tử ngoại, liên kết C–Cl trong phân tử CFC bị phân li sinh ra nguyên tử $Cl^{\cdot}$, nguyên tử tự do này tác dụng với O_3 tạo thành O_2 và $ClO^{\cdot}$...

Thí dụ : $CCl_3F \xrightarrow{h\nu} Cl^{\bullet} + {}^{\bullet}CCl_2F$

$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow O_2 + ClO^{\bullet}$

$ClO^{\bullet} + O_3 \longrightarrow O_2 + Cl^{\bullet}$

Phản ứng dây chuyền tiếp diễn dẫn tới sự suy giảm dần ozon.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng năm 1970 tầng ozon ở trên khu vực Bắc Mĩ và Châu Âu đã giảm đi chừng 5%.

Đáng chú ý là khoảng năm 1976 các nhà khoa học đã phát hiện thấy một "lỗ thủng" tầng ozon ở tầng bình lưu khu vực Nam Cực (Hiện tượng tương tự cũng đã tìm thấy sau này ở Bắc Cực). Vào tháng 10 năm 1993, tại tâm của "lỗ thủng" đó, ozon đã giảm đi hơn 50% so với mức bình thường.

Vì tác hại rất nghiêm trọng của các CFC, nước ta và nhiều nước khác trên thế giới đang thực hiện các Công ước quốc tế về cấm sản xuất và sử dụng các chất CFC, nhằm khôi phục dần dần tầng ozon bảo vệ Trái Đất.

TỪ DDT ĐẾN ĐIOXIN

DDT (ĐicloroĐiphenylTricloroetan) có tên hệ thống là 1,1,1-tricloro-2,2-bis (*p*-clorophenyl)etan, được điều chế từ clorobenzen và cloral theo phản ứng sau :

$$ClC_6H_5 + \underset{\displaystyle CCl_3}{\overset{\displaystyle CH=O}{|}} + C_6H_5Cl \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} p\text{-}ClC_6H_4\text{–}\underset{\displaystyle CCl_3}{\overset{\displaystyle CH}{|}}\text{–}C_6H_4Cl\text{-}p$$

Clorobenzen Cloral DDT

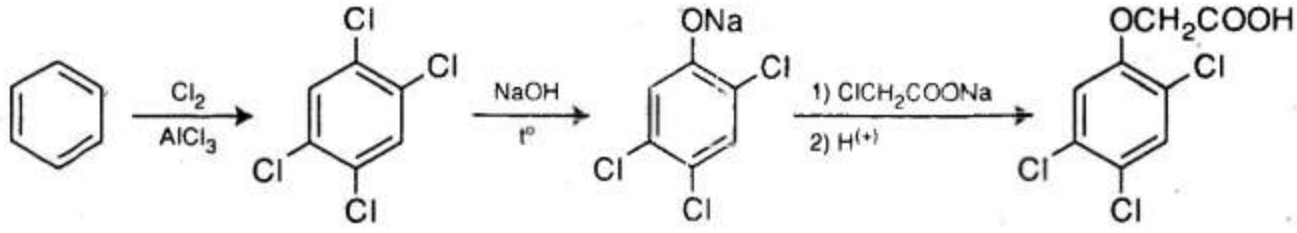
DDT là một dẫn xuất policlo của hiđrocacbon, có hoạt tính trừ sâu khá mạnh, cho nên từ những năm đầu thập kỉ 40 của thế kỉ trước được dùng rộng rãi trong nông nghiệp (để diệt trừ sâu bệnh) và bảo vệ sức khoẻ (diệt ruồi muỗi). Nhu cầu sử dụng DDT đã tăng nhanh, chỉ riêng năm 1963 ở Mĩ đã sản xuất hơn 80.000 tấn DDT.

Tuy nhiên, độc tính cao của DDT không có tính chọn lọc, nó tiêu diệt cả những côn trùng và động vật có ích và gây độc hại đối với con người. Đặc biệt, cũng như các dẫn xuất polihalogen khác, DDT rất bền trong tự nhiên (tồn tại lâu dài trong môi trường), không bị phân huỷ sinh học ; hơn nữa nó không tan trong nước, mà tan trong các dung môi không phân cực, trong số đó có chất béo. Như vậy, nếu động vật ăn phải DDT, chất này sẽ tích luỹ trong mô mỡ, không thải ra ngoài được, gây độc cho cơ thể.

Vì lẽ đó, từ năm 1972 nhiều nước đã cấm sử dụng DDT.

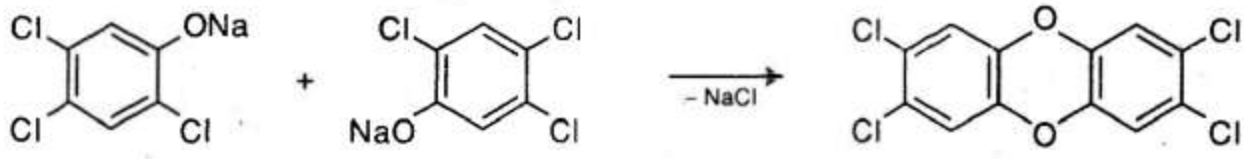
Cũng là các dẫn xuất policlo, song axit 2,4-điclorophenoxiaxetic (2,4-D) và axit 2,4,5-triclorophenoxiaxetic (2,4,5-T) lại có hoạt tính trừ cỏ, làm rụng lá cây (ở nồng độ cực thấp, chúng có hoạt tính kích thích tăng trưởng thực vật). Các chất này được

điều chế từ benzen, mà giai đoạn cơ bản là phản ứng thế nucleophin giữa policlorophenol và axit cloroaxetic. Thí dụ :



Benzen | Natri 2,4,5-triclorophenolat | 2,4,5-T

Đáng tiếc là trong phản ứng thế nucleophin trên đã sinh ra một sản phẩm phụ là 2,3,7,8-TetraCloroĐibenzo-p-Đioxin, viết tắt là TCDD và thường gọi là *đioxin* :



Đioxin

Đây là chất độc cực mạnh ngay cả ở những nồng độ rất thấp (tính bằng ppm, tức là phần triệu), đã gây ra những tai hoạ như ung thư, quái thai, dị tật, v.v... Các thí nghiệm trên động vật cho thấy đioxin là chất độc mạnh nhất trong số các chất độc đã biết cho đến nay. Nếu so sánh với natri xianua, đioxin còn độc hơn tới 150.000 lần !

Trong cuộc chiến tranh ở Việt Nam, đế quốc Mĩ đã rải xuống miền Nam nước ta khoảng 20.000 tấn chất làm rụng lá cây, chủ yếu là chất da cam, trong đó butyl este của 2,4-D chiếm 50% và butyl este của 2,4,5-T cũng 50% ; ngoài ra còn chứa tạp chất cực độc là đioxin. Theo ước tính của Stellman (công bố năm 2003) thì từ 1962 đến 1970, Mĩ đã rải xuống miền Nam nước ta khoảng từ 221 kg đến 366 kg đioxin. Lượng đioxin này đã gây tác hại vô cùng nghiêm trọng đến sức khoẻ của nhân dân ta qua nhiều thế hệ, mà đến nay vẫn chưa khắc phục hết hậu quả.

§V-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ DẪN XUẤT HALOGEN

I. ỨNG DỤNG

Các dẫn xuất halogen có ứng dụng rất phong phú và đa dạng, chủ yếu trong các lĩnh vực sau đây :

1. Dung môi

Các dẫn xuất halogen được dùng làm dung môi phổ biến thường là dẫn xuất policlo của hiđrocacbon. Thí dụ : $CHCl_3$, CCl_4, $ClCH_2CH_2Cl$, $CHCl{=}CCl_2$, v. v...

2. Tổng hợp các hóa chất hữu cơ khác nhau

Các dẫn xuất halogen, đặc biệt là dẫn xuất monohalogen được coi là những chất đầu hoặc chất trung gian quan trọng để tổng hợp các chất hữu cơ thuộc các chức hóa học khác nhau. Thí dụ : Nhờ phản ứng thế người ta có thể tổng hợp rượu, ete, este, amin, v.v... Nhờ phản ứng với Mg và hàng loạt phản ứng tiếp theo của hợp chất cơ magie người ta có thể tổng hợp ancol, axit, v.v...

3. Tổng hợp polime

Nhiều dẫn xuất halogen không no được dùng làm monome, như : CH_2=CHCl (tổng hợp PVC), CH_2=CCl–CH=CH_2 (tổng hợp cao su cloropren), CH_2=CHF (tổng hợp chất dẻo bền để phun phủ ôtô và một số đồ dùng sinh hoạt), CF_2=CF_2 (tổng hợp chất dẻo teflon siêu bền), v.v...

4. Các lĩnh vực ứng dụng khác

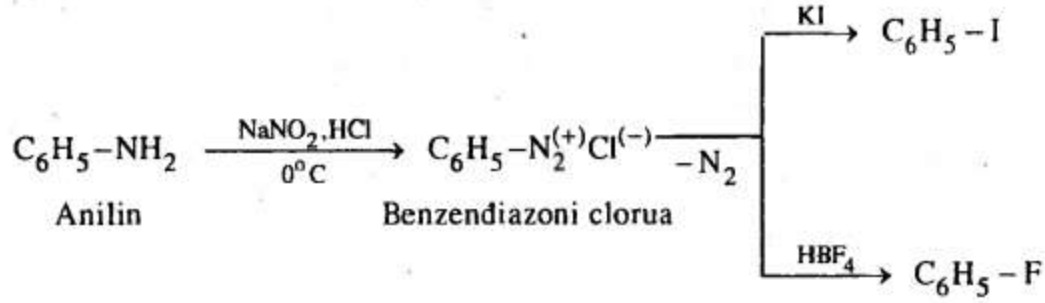
Thuốc mê dùng trong y khoa ($CHCl_3$, CF_3–CHBrCl...) ; thuốc trừ sâu trong nông nghiệp (666, DDT, toxaphen..., tuy hiện nay ít dùng) ; chất sinh hàn trong sản xuất và đời sống (các CFC...)...

II. ĐIỀU CHẾ

Các dẫn xuất clo và dẫn xuất brom thường được điều chế từ hiđrocacbon bằng các phản ứng thế và cộng (x. Chương II–IV) và từ ancol chủ yếu bằng phản ứng thế (x. Chương VI).

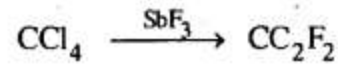
Các dẫn xuất iot và nhất là các dẫn xuất fluo không thể điều chế được bằng phương pháp trực tiếp từ halogen tương ứng và hiđrocacbon mà phải áp dụng các phương pháp gián tiếp. Thí dụ :

• Điều chế iođobenzen và fluorobenzen :



Anilin — Benzendiazoni clorua

• Điều chế một số freon và tetrafluoroetilen :



Freon-12

$$2CHCl_3 \xrightarrow[\text{hoặc HF}]{SbF_3} 2CHClF_2 \xrightarrow{700-900^oC} CF_2 = CF_2$$

Freon-22 Tetrafluoroetilen

BÀI TẬP

V-9 Nêu những ứng dụng quan trọng của :

a) Dẫn xuất monohalogen no ; **b)** Dẫn xuất halogen không no ;

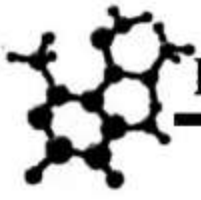
c) Dẫn xuất đi- và polihalogen.

V-10 Trình bầy phương trình phản ứng các phương pháp điều chế isopropyl clorua xuất phát từ các chất đầu sau đây :

a) Propen ; **c)** Propin ; **e)** Ancol isopropylic ;

b) Propan ; **d)** 1-Cloropropan ; **g)** Ancol *n*-propylic .

V-11 Từ nguyên liệu là khí thiên nhiên, viết sơ đồ điều chế teflon $\leftarrow CF_2 - CF_2 \rightarrow_n$.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ Vb

HỢP CHẤT CƠ NGUYÊN TỐ

Ta biết rằng trong phân tử hợp chất hữu cơ, ngoài cacbon ra, còn có những nguyên tố rất hay gặp, đó là : H, O, N, S, P và halogen, (người ta gọi những nguyên tố đó là *organogen*). Tuy vậy, các nguyên tố khác (gần như hầu hết các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn) cũng có thể tham gia cấu tạo nên hợp chất hữu cơ. *Các hợp chất trong đó các nguyên tố không phải là organogen liên kết trực tiếp với cacbon được gọi là* **hợp chất cơ nguyên tố.**

Có thể phân chia các hợp chất cơ nguyên tố thành hai loại lớn : các hợp chất cơ kim và các hợp chất cơ phi kim.

HỢP CHẤT CƠ KIM

1. Hợp chất cơ magie

Cấu trúc của hợp chất cơ magie khá phức tạp, song để đơn giản người ta thường dùng công thức RMgX, trong đó R có thể là ankyl hay aryl, còn X có thể là clo, brom hay iot.

Nhờ có khả năng phản ứng rất cao và đa dạng, hợp chất cơ magie được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ. Hai loại phản ứng chủ yếu của hợp chất cơ magie là thế và cộng.

a) Phản ứng thế nhóm –MgX của hợp chất cơ magie

• Phản ứng với nước, ancol, amin... sinh ra hiđrocacbon. Thí dụ :

$$\overset{\delta-}{CH_3} \leftarrow \overset{\delta+}{Mg}-I + \overset{\delta+}{H} \rightarrow \overset{\delta-}{OH} \longrightarrow CH_4\uparrow + MgIOH$$

Metylmagie iođua — Metan

$$CH_3-Mg-I + H-OCH_2CH_3 \longrightarrow CH_4\uparrow + MgIOCH_2CH_3$$

$$CH_3-Mg-I + H-NH-C_2H_5 \longrightarrow CH_4\uparrow + MgINHC_2H_5$$

Phản ứng này được dùng để xác định nguyên tử "hiđro linh động" trong phân tử chất hữu cơ.

• Phản ứng với dẫn xuất halogen tạo thành hiđrocacbon có mạch dài hơn. Thí dụ :

$$CH_3CH_2 \leftarrow MgBr + Br \leftarrow CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 + MgBr_2$$

Etylmagie bromua — Anlyl bromua — Pent-1-en

b) Phản ứng cộng hợp chất cơ magie vào nhóm >C=O

• Phản ứng với CO_2 rồi thủy phân sinh ra axit cacboxylic. Thí dụ :

$$\overset{\delta-}{C_6H_5CH_2} \leftarrow \overset{+\delta}{MgCl} + O=\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow C_6H_5CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OMgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{HCl} C_6H_5CH_2COOH$$

Benzylmagie clorua — Axit phenylaxetic

• Phản ứng với anđehit, xeton... rồi thủy phân sinh ra ancol (x. §VIII-2) Thí dụ :

$$\overset{\delta-}{CH_3CH_2} \leftarrow \overset{+\delta}{MgBr} + \overset{\delta+}{H}CH=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-OMgBr \xrightarrow[-MgCl_2]{HCl} CH_3CH_2CH_2-OH$$

2. Một số hợp chất cơ kim khác

a) Hợp chất cơ lithi RLi

Các hợp chất loại này có khả năng phản ứng rất cao (hơn cả hợp chất cơ magie) : chúng dễ phản ứng với nước, oxi không khí, ete, dẫn xuất halogen, v.v... Những ứng dụng quan trọng nhất của các loại hợp chất này là :

• Xúc tác cho phản ứng tổng hợp cao su có chất lượng cao. Thí dụ :

$$C_4H_9Li + nCH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow C_4H_3\text{-}(CH_2CH=CHCH_2)_n\text{-}Li$$

• Tổng hợp các ancol bậc cao (x. §VI-1) có độ phân nhánh cao. Thí dụ :

$$(CH_3)_2CH-Li + (CH_3)_2CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{HCl} [(CH_3)_2CH]_3C-OH$$

b) Hợp chất cơ kẽm

Hợp chất cơ kẽm có thể có dạng R–Zn–R' hoặc R–Zn–X. Thí dụ : $(C_2H_5)_2Zn$ (đietyl kẽm) ; C_2H_5ZnI (etyl kẽm iođua).

Hợp chất cơ kẽm có tính chất hóa học giống hợp chất cơ magie, nhưng kém hoạt động hơn. Thí dụ các hợp chất cơ kẽm có thể tác dụng với anđehit và xeton rồi thủy phân sinh ra ancol. Thí dụ :

$$(CH_3)_2Zn + CH_2{=}O \longrightarrow CH_3CH_2{-}OZnCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH$$

Tuy.nhiên, hợp chất cơ kẽm không phản ứng với CO_2 như hợp chất cơ magie.

c) Hợp chất cơ nhôm

Công thức chung của hợp chất cơ nhôm là RAlR'R''. Thí dụ : $Al(C_2H_5)_3$ (trietylnhôm).

Hợp chất cơ nhôm có khả năng phản ứng tương tự hợp chất cơ magie, như tác dụng với CO_2 (tổng hợp axit cacboxylic), với oxi (tổng hợp ancol) v.v..

Một trong những ứng dụng quan trọng của hợp chất cơ nhôm là dùng làm chất xúc tác tổng hợp polime có cấu trúc điều hòa (x. §XIII-1). Thí dụ các hệ xúc tác $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$; $ClAl(C_2H_5)_2 + TiCl_3$, v.v....

HỢP CHẤT CƠ PHI KIM

1. Hợp chất cơ photpho

Hợp chất cơ photpho là loại hợp chất phi kim có ứng dụng thực tế rộng rãi nhất. Người ta dùng hợp chất cơ photpho làm thuốc trừ sâu, thuốc chữa bệnh, thuốc thử trong hóa phân tích, chất phụ gia dầu nhờn, v.v...

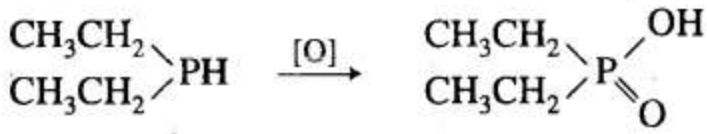
Hợp chất cơ photpho được chia thành hai loại lớn : loại có liên kết trực tiếp giữa P và C ; và loại có liên kết gián tiếp giữa P và C.

a) Hợp chất cơ photpho loại P–C

Đơn giản nhất thuộc loại này là các photphin : $R{-}PH_2$, RR'PH, RR'R''P. Những hợp chất này dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí trở thành hợp chất chứa photpho có số oxi hóa +5. Thí dụ :

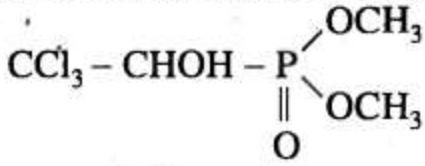
$$CH_3 - CH_2 - PH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\overset{\|}{P}}}} - OH$$

Etylphotphin — Axit etylphotphonic



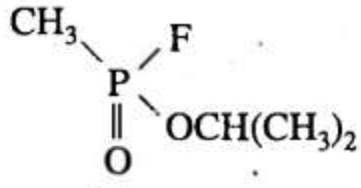
Axit đietylphotphinic

Nhiều dẫn xuất của axit ankylphotphonic có hoạt tính sinh học cao, được dùng làm thuốc trừ sâu, chất độc chiến tranh, v.v... Thí dụ :

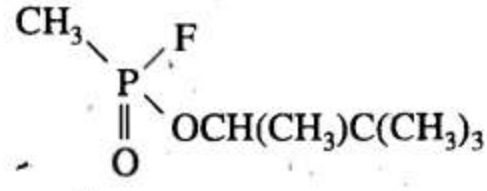


là đimetyl este của axit 2,2,2-tricloro-1-hiđroxietylphotphonic (clorophot, đipterex) đó là một thuốc trừ sâu mạnh.

Một số dẫn xuất phức tạp của axit ankylphotphonic như sarin, soman... là những chất độc quân sự :

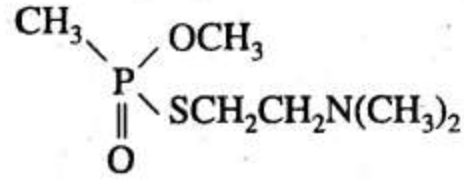


Sarin

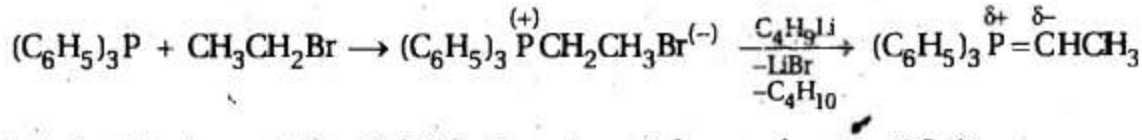


Soman

Soman độc hơn sarin bá lần, song có những chất độc còn nguy hiểm hơn nhiều, chẳng hạn chất độc có tên "khí V" độc hơn sarin tới 200 lần :



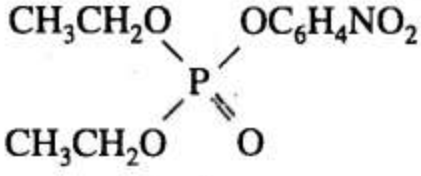
Đáng chú ý là triphenylphotphin $(C_6H_5)_3P$ có thể tác dụng với ankyl halogenua bậc một hoặc bậc hai sinh ra muối photphoni ; muối này dễ bị tách H_α nhờ bazơ mạnh như C_4H_9Li sinh ra *ylit photpho* (hay *photphoni ylua*). Thí dụ :



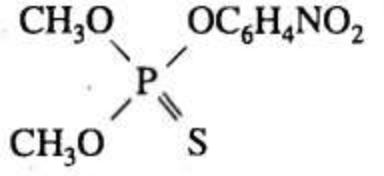
Ylit photpho tác dụng với anđehit hoặc xeton sinh ra anken (x. §II-3).

b) Hợp chất loại P–O–C

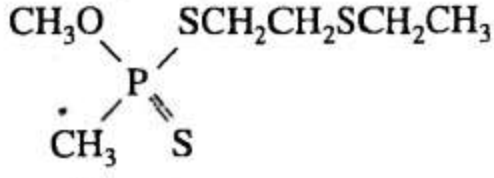
Một số este của axit photphoric và các axit thiophotphoric (một vài nguyên tử oxi được thay thế bằng lưu huỳnh) là những chất có hoạt tính sinh học cao được dùng làm thuốc trị bệnh hoặc dùng làm thuốc trừ sâu. Thí dụ :



Photphacon
(thuốc trị thiên đầu thống)



Vophatoc
(thuốc trừ sâu)



Thiometon
(thuốc trừ sâu)

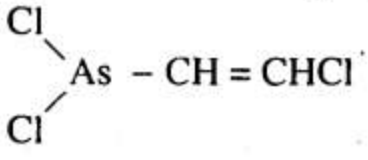
Các thuốc trừ sâu chứa photpho như vophatoc, thiophot, đipterex, v.v... có độc tính cao hơn DDT và 666 rất nhiều, không những độc đối với côn trùng mà cả đối với người, vì vậy khi sử dụng chúng phải tuân thủ nghiêm ngặt các quy định về phòng độc.

2. Một số hợp chất cơ phi kim khác

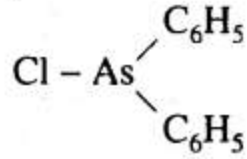
a) Hợp chất cơ asen

Có ba nhóm hợp chất cơ asen đáng chú ý :

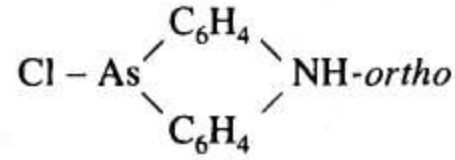
• *Các asin* AsRR'R'' ; đây là những chất hết sức độc mà một số đã được dùng trong chiến tranh thế giới. Thí dụ :



Levizit

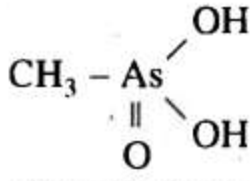


Điphenylcloroasen

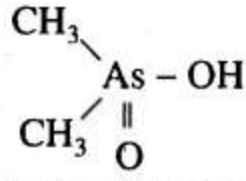


Adamxit

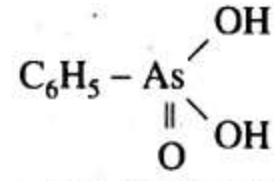
• *Các axit asinic và asonic :*



Axit metylasonic



Axit đimetylasinic (axit cacođilic)



Axit phenylasonic

So với asin thì các axit asinic và asonic ít độc hơn rõ rệt. Một số muối của chúng được dùng làm thuốc chữa bệnh, như muối natri của axit đimetylasinic (natri cacođilat), muối natri của axit *p*–aminophenylasonic (atoxil), v.v...

• *Các dẫn xuất của asenobenzen* C_6H_5–As=As–C_6H_5

Một số dẫn xuất của asenobenzen được dùng làm thuốc trị bệnh da liễu, như xanvaxan (hay 3,3'-điamino-4,4'-đihiđroxiasenobenzen), novasenol (sản phẩm thế một nhóm $-NH_2$ của sanvaxan bằng $-NHCH_2SO_2Na$), v.v...

Chú ý rằng, dù là thuốc trị bệnh, các hợp chất cơ asen đều có độ độc nhất định đối với cơ thể người.

b) Hợp chất cơ silic

Các hợp chất cơ silic rất đa dạng, bao gồm nhiều loại :

• Ankylsilan. Thí dụ : CH_3SiH_3 (metylsilan), $(CH_3)_2SiH_2$ (đimetylsilan)

• Ankylhalogenosilan. Thí dụ : CH_3SiCl_3 (tricloro[metyl]silan).

• Ankylhiđroxisilan hay silanol. Thí dụ : $(CH_3)_3SiOH$ (trimetylsilanol), $(CH_3)_2Si(OH)_2$ (đimetylsilanđiol)...

• Ankylsilylamin hay silazan. Thí dụ : $(CH_3)_3SiNH_2$ (trimetylsilazan).

• Poliorganosilan là polime có liên kết –Si–Si–. Thí dụ : ... $-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2-$ ... (poliđimetylsilan).

• Poliorganosiloxan hay silicon là polime với các liên kết –Si–O–Si–... Thí dụ : ...$-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-$... (poli[đimetylsiloxan]), v.v...

Mặc dù silic và cacbon đều là những nguyên tố thuộc phân nhóm chính của nhóm IV, các hợp chất cơ silic có nhiều tính chất khác với các hợp chất hữu cơ tương tự mà không chứa silic. Thí dụ $(CH_3)_3C-OH$ không tác dụng với NaOH, nhưng $(CH_3)_3SiOH$ lại có phản ứng tạo thành $(CH_3)_3Si-ONa$; $(CH_3)_2C(OH)_2$ không bền, song $(CH_3)_2Si(OH)_2$ lại bền, không những thế còn tham gia phản ứng tách nước giữa các phân tử tạo thành polime poliđimetylsilicon ... $-Si(CH_3)_2-O-Si\ (CH_3)_2-O-$... Do có nhiều tính chất quý báu, các polisilicon được dùng làm những vật liệu đặc biệt chịu nhiệt và chịu dầu như vật cách điện, cao su, dầu bôi trơn, sơn, v.v...

Chương VI

ANCOL - PHENOL

Khi thay thế hiđro ở nguyên tử cacbon no của phân tử hiđrocacbon bằng nhóm hiđroxyl ta được *ancol* (ROH), còn khi thay thế hiđro ở nhân benzen bằng nhóm này ta được *phenol* (ArOH). Ancol và phenol đều là những dẫn xuất hiđroxi của hiđrocacbon.

§VI-1 ĐỊNH NGHĨA, ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC CỦA ANCOL

I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Ancol là những hợp chất hữu cơ có nhóm hiđroxyl (OH) liên kết với nguyên tử cacbon no của gốc hiđrocacbon trong phân tử. Thí dụ : $CH_3–CH_2–OH$, $HO–CH_2–CH_2–OH$.

Nếu gốc hiđrocabon trong phân tử là một gốc no, ancol tương ứng được gọi là **ancol no**. Ancol etylic và các ancol no khác như CH_3OH, C_3H_7OH v.v... họp thành dãy đồng đẳng các ancol no đơn chức (monoancol no) có công thức chung $C_nH_{2n+1}OH$ ($n \geq 1$).

Nếu gốc hiđrocacbon là không no ta có **ancol không no** (thí dụ $CH_2=CHCH_2–OH$) ; còn khi gốc đó là gốc thơm ta có **ancol thơm** (thí dụ $C_6H_5CH_2–OH$).

Tùy theo nhóm OH liên kết với nguyên tử cacbon bậc một, bậc hai hay bậc ba, ta phân biệt các *ancol bậc một, bậc hai* hay *bậc ba* (về bậc của cacbon, x. thêm §II-2 và §V-1). Thí dụ :

$$\overset{\text{I}}{CH_3CH_2}-\overset{\text{I}}{C}H_2-OH \qquad CH_3-\overset{\text{II}}{C}H(OH)-CH_3 \qquad (CH_3)_3\overset{\text{III}}{C}-OH$$

Tùy theo số lượng nhóm OH nối với gốc hiđrocabon trong phân tử ta phân biệt *monoancol* (*ancol đơn chức*), *điol* (*ancol hai chức*), ... *poliancol* hay *poliol* (*ancol đa chức*). Thí dụ : CH_3CH_2OH là monoancol, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ là triol.

Những hợp chất hữu cơ có nhóm -OH ở liên kết C=C (gọi là *enol*, thí dụ $CH_2=CHOH$) và những hợp chất có hai nhóm -OH ở một nguyên tử cacbon (gọi là *gem*-điol, thí dụ $CH_3CH[OH]_2$) nói chung rất không bền.

II. DANH PHÁP

1. Danh pháp thay thế

Tên của ancol là tổ hợp tên của hiđrua nền (mạch chính, vòng chính) và hậu tố *-ol*. Thí dụ : CH_3OH metanol, CH_3CH_2OH etanol.

Mạch chính là mạch có chứa số tối đa nhóm -OH mà dài nhất.

Đánh số cacbon trên mạch chính xuất phát từ đầu nào gần nhóm -OH hơn.

Nếu phân tử có chứa hai, ba, ... nhóm -OH thì dùng các hậu tố lần lượt là *-điol, - triol...*

Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2OH$	Propan-1-ol
$CH_3CHOHCH_3$	Propan-2-ol
$CH_3CH=C(CH_2CH_3)CH_2OH$	2-Etylbut-2-en-1-ol
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Butan-1,4-điol
$HOCH_2CHOHCH_2OH$	Propan-1,2,3-triol.

2. Danh pháp loại chức

Ancol + tên nhóm (hay gốc) hiđrocacbon tương ứng + *ic*

Thí dụ : CH_3OH ancol metylic ; $(CH_3)_2CHOH$ ancol isopropylic ; $CH_2=CHCH_2OH$ ancol anlylic ; $C_6H_5CH_2OH$ ancol benzylic ; $(CH_3)_2CHCH_2OH$ ancol isobutylic ; $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ ancol *sec*-butylic ; $(CH_3)_3COH$ ancol *tert*-butylic.

3. Tên thông thường và tên nửa hệ thống được lưu dùng

$HOCH_2CHOHCH_2OH$ glixerol ; $(CH_3)_2C(OH)–C(OH)(CH_3)_2$ pinacol ;

$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}^{trans}CHCH_2OH$ geraniol

III – ĐỒNG PHÂN

1. Đồng phân cấu tạo

a) Đồng phân về vị trí nhóm OH. Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2OH$ và $CH_3CH(OH)CH_3$

$CH_3CH(OH)CH_2OH$ và $HOCH_2CH_2CH_2OH$

b) Đồng phân về mạch cacbon. Thí dụ :

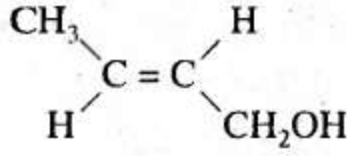
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ và $(CH_3)_2CHCH_2OH$

c) Đồng phân về vị trí liên kết bội. Thí dụ :

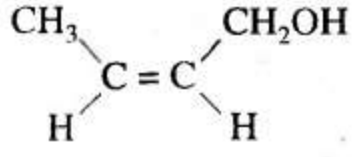
$CH_2{=}CHCH_2CH_2OH$ và $CH_3CH{=}CHCH_2OH$

2. Đồng phân lập thể

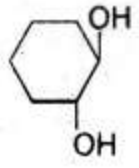
a) Đồng phân hình học. Thí dụ :



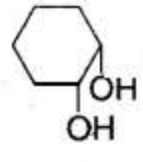
và



trans- hoặc *(E)*-But-2-en-1-ol *cis-* hoặc *(Z)*-But-2-en-1-ol



và



trans- hoặc *(E)*-Xiclohexan-1,2điol *cis-* hoặc *(Z)*-Xiclohexan-1,2-điol

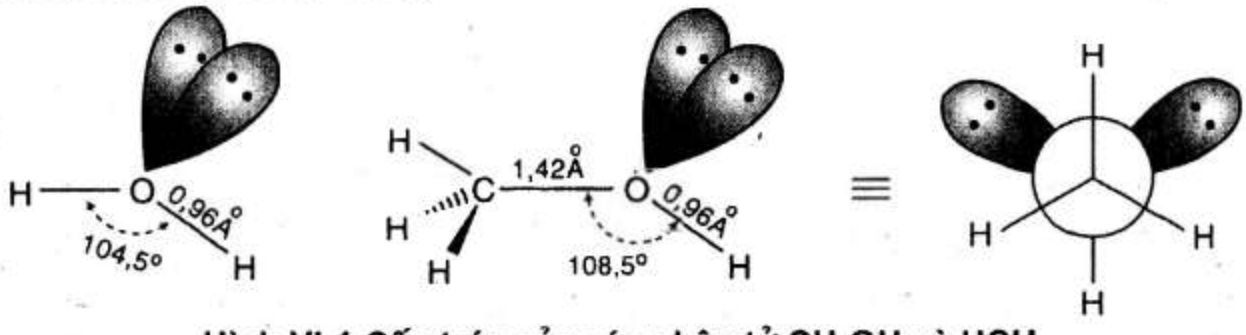
b) Đồng phân quang học

Tương tự dẫn xuất halogen, khi trong phân tử ancol có nguyên tử cacbon bất đối, phân tử có thể tồn tại ở 2 dạng đối xứng nhau là dạng (*R*) và dạng (*S*). Thí dụ :

(R)-Butan-2-ol *(S)*-Butan-2-ol

IV. CẤU TRÚC

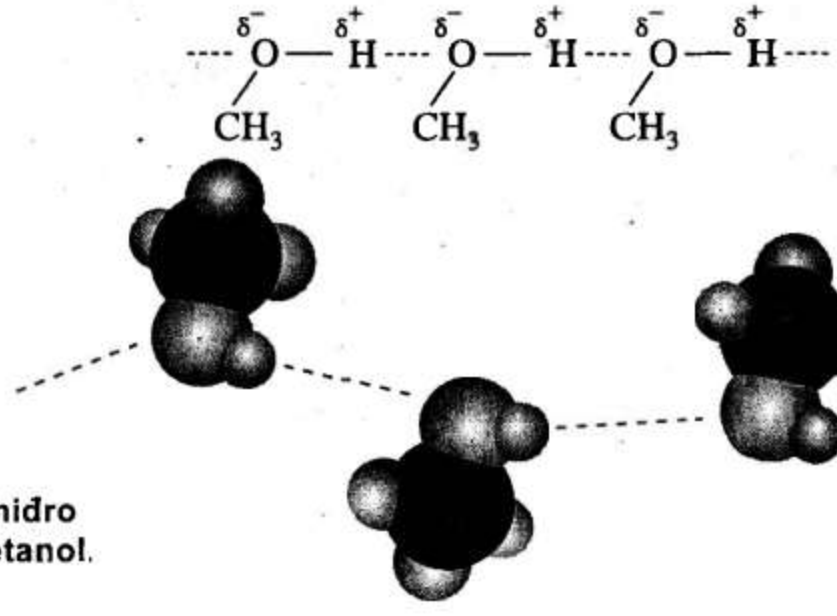
Phân tử ancol có nhóm OH nối với C_{sp^3} và có cấu trúc hình học gần với phân tử nước (x. Hình VI-1)



Hình VI-1 Cấu trúc của các phân tử CH_3OH và HOH.

Nguyên tử oxi ở trạng thái lai hoá sp^3 và có độ âm điện (3,5) lớn hơn nhiều so với độ âm điện của cacbon và hiđro (2,5 và 2,1). Do đó, các liên kết C–O và H–O luôn luôn phân cực về phía oxi $\overset{\delta_2^+}{C} \rightarrow \overset{\delta^-}{O} \leftarrow \overset{\delta_1^+}{H}$. Chính vì vậy, trong phản ứng hoá học các liên kết đó dễ dàng bị phân cắt theo kiểu dị li và nhóm chức OH quyết định tính chất hoá học của ancol.

Cũng do sự phân cực của liên kết O–H gây nên các điện tích ở H và O, giữa các phân tử ancol có thể có liên kết hiđro (x. Hình VI-2).



Hình VI-2 Liên kết hiđro giữa các phân tử metanol.

Liên kết hiđro gây ảnh hưởng đến nhiều tính chất vật lí của ancol (trạng thái, nhiệt độ sôi, tính tan,...).

BÀI TẬP

VI-1 Nêu các định nghĩa kèm theo thí dụ minh họa : ancol (rượu) ; ancol no, ancol không no, ancol thơm, ancol bậc I, ancol bậc II, ancol bậc III.

VI-2 Viết công thức cấu tạo của các monoancol ứng với mỗi hiđrocacbon sau đây :

a) Các butan ; **b)** Metylxiclohexan ; **c)** Etylbenzen.

Gọi tên và chỉ rõ bậc của ancol trong mỗi trường hợp.

VI-3 Viết công thức cấu tạo và gọi tên các ancol có công thức phân tử :

a) $C_5H_{12}O$; **b)** C_4H_8O.

Chỉ rõ những chất có đồng phân lập thể.

VI-4 So sánh cấu trúc phân tử etanol và phân tử nước. Dùng công thức cấu tạo trình bầy các liên kết hiđro có trong etanol, trong hỗn hợp etanol-nước.

VI-5 Đốt cháy hoàn toàn 2,25 gam một ancol bậc một thu được 4,95 gam CO_2 và 2,7 gam H_2O. Nếu cho bay hơi 1 gam ancol đó thì thể tích hơi thu được đúng bằng thể tích của 0,533 gam oxi ở cùng điều kiện.

Xác định công thức cấu tạo của ancol. Gọi tên ancol đó theo hai cách khác nhau.

§VI-2 TÍNH CHẤT CỦA ANCOL

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Ở điều kiện thường, ancol là những chất lỏng (từ CH_3OH đến $C_{12}H_{25}OH$) và rắn (từ $C_{13}H_{27}OH$ trở lên).

Nhiệt độ sôi của ancol tăng theo phân tử khối, tức là tăng theo chiều dài mạch cacbon (x. Bảng VI-1). Các ancol mạch nhánh sôi ở nhiệt độ thấp hơn ancol mạch thẳng. Poliancol có nhiệt độ sôi cao hơn monoancol.

Bảng VI-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ ANCOL

Ancol	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}	Độ tan g/100g H_2O
CH_3OH	−98	65	0,792	∞
CH_3CH_2OH	−115	78,3	0,789	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$	−126	97,2	0,804	∞

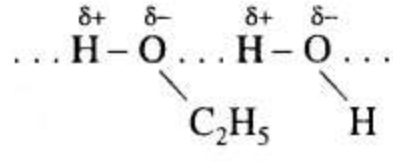
Ancol	t_{nc}, °C	t_s, °C	d_4^{20}	Độ tan g/100g H_2O
CH_3OH	−98	65	0,792	∞
CH_3CH_2OH	−115	78,3	0,789	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$	−126	97,2	0,804	∞
$CH_3CH(OH)CH_3$	−90	82,3	0,785	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	−80	117,7	0,810	9
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	−108	108,0	0,802	9,5
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	−89	99,5	0,808	12,5
$(CH_3)_3COH$	25,5	82,8	0,787	tan tốt
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	−79	138,1	0,814	2,7
$CH_3[CH_2]_5CH_2OH$	−35	176,0	0,822	0,06
xiclo-$C_6H_{11}OH$	24	161,5	0,962	3,5
$CH_2=CHCH_2OH$	−129	96,6	0,855	∞
$C_6H_5CH_2OH$	−15	205,2	1,050	4,0
CH_2OH-CH_2OH	−13	197,2	1,116	∞
$CH_2OH[CH_2]_2CH_2OH$	16	230	1,020	–
$CH_2OHCH(OH)CH_2OH$	17	290	1,265	∞

Nếu so sánh với hiđrocacbon hoặc dẫn xuất halogen có phân tử khối (M) tương đương, ta thấy ancol sôi ở nhiệt độ cao hơn rất nhiều. Thí dụ :

Hợp chất :	CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2CH_3$	CH_3Cl	CH_3CH_2F
M (*u* hay đvC) :	46	44	50,5	48
t_s (°C) :	78,3	−42	−24	−37

Đó là do liên kết hiđro đã ràng buộc các phân tử ancol với nhau ; muốn tách rời chúng ra để chuyển sang trạng thái hơi cần cung cấp nhiệt năng nhiều hơn.

Về tính tan trong nước, các ancol đầu dãy đồng đẳng tan vô hạn do sự tạo thành liên kết hiđro giữa ancol và nước, làm cho các phân tử dễ dàng tách ra khỏi nhau và hòa vào nước :



Các đồng đẳng từ C_4H_9OH trở lên chỉ tan có hạn hoặc không tan trong nước, vì gốc R khá lớn làm cho ancol có tính chất gần với hiđrocacbon.

Ancol etylic ở dạng khan rất háo nước, cho nên ta thường gặp ancol này ở dạng hỗn hợp với một lượng nước nhất định. Tỉ lệ % về thể tích etanol trong hỗn hợp với nước được gọi là *độ rượu*. Thí dụ "rượu 90°" hay "cồn 90°" là hỗn hợp của 90 thể tích etanol nguyên chất trong 100 thể tích hỗn hợp.

Tất cả các monoancol no đều nhẹ hơn nước, trong khi đó ancol thơm và các poliancol nặng hơn nước. Monoancol đầu dãy đồng đẳng ($C_1 \div C_5$) có thể hòa tan nhiều chất hữu cơ và vô cơ, nên được dùng làm dung môi.

Các ancol no không hấp thụ ở vùng tử ngoại gần và khả kiến, nên có thể dùng làm dung môi để đo phổ electron.

Trên phổ hồng ngoại, dao động đặc trưng của O–H tự do ở khoảng $3620cm^{-1}$; khi có liên kết hiđro sẽ xuất hiện một dải rộng ở khoảng $3350cm^{-1}$. Nhờ phổ hồng ngoại ta có thể nhận ra sự có mặt nhóm -OH và phân biệt -OH tự do với -OH có liên kết hiđro.

Tín hiệu cộng hưởng từ của proton nhóm OH nằm trong vùng 0,5 ÷ 5 ppm, phụ thuộc cấu tạo của nhóm hiđrocacbon và dung môi.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA MONOANCOL

1. Phản ứng thế nguyên tử hiđro trong nhóm OH

a) Phản ứng với kim loại kiềm

Etanol và các đồng đẳng tác dụng với kim loại hoạt động mạnh như Na, K, Li. .. giải phóng khí hiđro :

$$2CH_3CH_2{-}OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Natri etylat}}{2CH_3{-}CH_2{-}ONa} + H_2$$

Phản ứng này chứng tỏ phân tử ancol có nguyên tử hiđro linh động hay là tính axit yếu (nói chung các ancol không phản ứng với dung dịch kiềm). Tính axit đó sẽ tăng khi trong phân tử có nhóm thế gây hiệu ứng *–I* và giảm khi có nhóm thế *+I*. Thí dụ pK_a của một số ancol so với HOH và axit axetic :

CH_3OH	15,5	$CH{\equiv}CCH_2OH$.....	13,6
CH_3CH_2OH	~ 16	CF_3CH_2OH	12,4
$(CH_3)_2CHOH$.....	~ 17	CH_3COOH	4,8
$(CH_3)_3COH$	~ 18	HOH	15,7

Natri etylat CH_3CH_2ONa và nói chung các ancolat kim loại kiềm là những chất rắn, có tính bazơ mạnh (hơn cả NaOH), dễ bị thủy phân trong nước sinh ra ancol ban đầu. Thí dụ :

$$CH_3CH_2ONa + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaOH$$

Natri ancolat RONa tác dụng với dẫn xuất halogen R'X sinh ra **ete**. Thí dụ :

$$CH_3CH_2{-}ONa + I{-}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}CH_3 + NaI$$

Natri etylat Metyl iođua Etyl metyl ete (metoxietan)

*Ete**) *là những hợp chất có nguyên tử oxi liên kết với hai gốc hiđrocacbon trong phân tử.* Thí dụ : $(CH_3)_2O$, $(CH_3CH_2)_2O$, $CH_3OCH_2CH_3$, $C_6H_5OC_2H_5$.

b) Phản ứng với axit hữu cơ tạo thành este (x. §VIII-4)

2. Phản ứng thế cả nhóm OH

a) Phản ứng với axit vô cơ mạnh

Ancol phản ứng với các axit mạnh như HI, HBr, HCl, H_2SO_4, v.v... sinh ra sản phẩm thế và nước. Thí dụ :

$$CH_3CH_2{-}\boxed{OH + H}{-}Br \xrightarrow{KBr + H_2SO_4} CH_3CH_2{-}Br + H_2O$$

Ancol etylic Etyl bromua

$$CH_3CH_2{-}OH + H_2SO_4đđ \xrightarrow{\text{ở lạnh}} CH_3CH_2{-}OSO_3H + H_2O$$

Etyl hiđro sunfat

Trong những phản ứng trên, ancol đóng vai trò như một bazơ và thường xảy ra cơ chế S_N1 (x. §V-2) nhất là đối với ancol bậc III và bậc II. Thí dụ :

$$(CH_3)\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta-}{O}H + HBr \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH_2^{(+)} + Br^{(-)}$$

$$(CH_3)_3C{-}\overset{(+)}{O}H_2 + H^{(+)} \longrightarrow (CH_3)_3C^{(+)} + H_3O^{(+)}$$

$$(CH_3)_3C^{(+)} + Br^{(-)} \longrightarrow (CH_3)_3C{-}Br$$

Khả năng phản ứng giảm theo thứ tự :

HI > HBr > HCl

Ancol bậc III > Ancol bậc II > Ancol bậc I

---

*) Xem Bài đọc thêm số VIc.

Để phân biệt ancol thuộc ba bậc khác nhau người ta dùng **thuốc thử Lucas** ; thuốc thử này gồm HCl đđ và $ZnCl_2$ khan.

Vai trò của $ZnCl_2$ là làm cho liên kết C–OH dễ đứt ra nhờ sự tạo thành sản phẩm trung gian $R-\underset{H}{\overset{(+)}{O}}-^{(-)}ZnCl_2$, ngoài ra $ZnCl_2$ còn làm tăng tính axit của HCl nhờ tạo ra $H^+(ZnCl_3)^-$.

Phản ứng của thuốc thử Lucas với ancol là thế nucleophin tạo thành dẫn xuất clo tương ứng.

$$ROH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCl + H_2O$$

Khi cho thuốc khử Lucas vào ancol :

– Ancol bậc III phản ứng nhanh ở nhiệt độ thường, cho ngay một lớp chất lỏng ở dạng dầu của dẫn xuất clo nổi lên trên mặt dung dịch nước.

– Ancol bậc II phản ứng chậm ở nhiệt độ thường, mới đầu chỉ làm cho dung dịch hơi đục.

– Ancol bậc I không cho phản ứng ở nhiệt độ thường, dung dịch vẫn còn trong.

b) Phản ứng với PCl_5, PBr_3, PI_3, $SOCl_2$.

Ancol tác dụng với những hợp chất halogen nói trên sinh ra dẫn xuất halogen tương ứng. Thí dụ :

$$CH_3–CH_2–OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3–CH_2–Cl + SO_2 + HCl$$

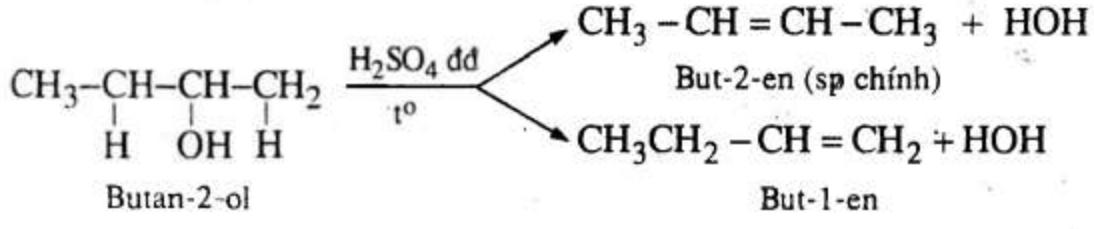
$$3CH_3–CH_2–OH + PBr_3 \rightarrow 3CH_3–CH_2–Br + H_3PO_3$$

3. Phản ứng tách HOH (đehiđrat hóa)

Dưới tác dụng của H_2SO_4 đđ ở 170–180°C (hoặc Al_2O_3 ở 400°C) ancol bị tách nước tạo thành anken : Thí dụ :

$$H–CH_2–CH_2–OH \xrightarrow[170^\circ C]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Các đồng đẳng trên của etanol cũng tham gia phản ứng tách nước như trên. Khi ấy, các ancol bậc II và bậc III thường cho ta một hỗn hợp anken đồng phân của nhau, trong đó có một đồng phân là sản phẩm chính. Thí dụ :



Hướng của phản ứng tách cũng tuân theo quy tắc Zaixep (x. §V-2) nghĩa là nhóm OH bị tách ra ưu tiên cùng với nguyên tử hiđro ở C_β bậc cao hơn, tạo thành anken có nhiều nhóm ankyl hơn ở nối đôi.

Phản ứng đehiđrat hóa ancol thường xảy ra theo cơ chế *E1* :

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + H^{(+)} \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{(+)OH_2}{|}}{CH}-CH_3$$

Ancol *sec*-butylic — Ion oxoni

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{(+)OH_2}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH_2-\overset{(+)}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Cation *sec*-Butyl

$$CH_3-\overset{(+)}{\underset{|}{CH}}-\underset{|}{CH}-CH_2 \xrightarrow{-H^{(+)}} \begin{cases} \text{chính} & CH_3-CH=CH-CH_3 \\ \text{phụ} & CH_3-CH_2-CH=CH_2 \end{cases}$$

Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn, thí dụ ở 130 ÷ 140°C thì xảy ra phản ứng tách nước giữa hai phân tử ancol tạo thành *ete* (phản ứng thế). Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-OH + HO-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-130^oC]{H_2SO_4\ đđ} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

Ancol etylic — Đietyl ete

Đietyl ete (etoxietan) là chất lỏng dễ bay hơi (t_s 35°C), dễ bắt lửa, có tác dụng gây mê, rất ít tan trong nước, và có khả năng hòa tan nhiều hợp chất hữu cơ, nên được dùng rất phổ biến làm dung môi*).

Nếu dùng một hỗn hợp hai ancol khác nhau sẽ sinh ra một hỗn hợp gồm ba ete.

4. Phản ứng oxi hóa

a) Oxi hóa hoàn toàn : phản ứng cháy

Các ancol đều có thể cháy trong không khí sinh ra CO_2, H_2O và tỏa nhiệt mạnh :

$$C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

*) Khi làm việc với ete cần để phòng cháy (vì ete dễ bắt lửa) và nổ (vì ete để lâu sinh ra peroxit rất dễ nổ).

Thí dụ :

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O;\ \Delta H : -1374kJ/mol$$

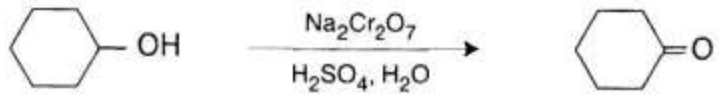
Etanol là nhiên liệu rất dễ kiếm và là chất phụ gia làm tăng chỉ số octan của xăng.

b) Oxi hóa không hoàn toàn

Các ancol bậc I và bậc II dễ bị oxi hóa bởi nhiều loại chất oxi hóa khác nhau như $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit, $KMnO_4$ trong axit hoặc bazơ, oxi không khí có chất xúc tác, v.v... Khi ấy, ancol bậc I cho ta anđehit rồi axit cacboxylic, ancol bậc II cho xeton, còn ancol bậc ba không phản ứng. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2CH_2COOH$$

Butan-1-ol — Axit butanoic



Xiclohexanol — Xiclohexanon

Muốn oxi hoá ancol bậc một thành anđehit người ta dùng PCC (viết tắt của piriđini clorocromat) $C_5H_5N^+HClCrO_3^-$ hoặc PDC (viết tắt của piriđini đicromat) $[C_5H_5\overset{+}{N}H]_2\ Cr_2O_7^{2-}$. Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_5CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC} CH_3[CH_2]_5CH{=}O$$

Ngay cả khi trong phân tử ancol có nhóm chức nhạy cảm đối với chất oxi hoá, dùng PCC và PDC có thể chỉ oxi hoá nhóm chức ancol. Thí dụ :

$$(CH_3)_2C{=}CH[CH_2]_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH \xrightarrow{PCC}$$

$$(CH_3)_2C{=}CH[CH_2]_2CH(CH_3)CH_2CH{=}O$$

III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA POLIANCOL

Các poliancol mà tiêu biểu là etylen glicol $CH_2OH–CH_2OH$ và glixerol (hay glixerin) $CH_2OH–CH(OH)–CH_2OH$... có những tính chất hóa học đặc trưng của ancol với sự tham gia của một hay hai, ba... nhóm OH ; ngoài ra còn những tính chất riêng với sự tham gia đồng thời của hai nhóm OH kề bên nhau.

1. Các phản ứng đặc trưng của ancol

a) Phản ứng với natri

$$\underset{\text{Etylen glicol}}{\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix}} \xrightarrow[50^oC]{Na} \underset{\text{Mononatri glicolat}}{\begin{matrix}CH_2ONa\\|\\CH_2OH\end{matrix}} \xrightarrow[160^oC]{Na} \underset{\text{Đinatri glicolat}}{\begin{matrix}CH_2ONa\\|\\CH_2ONa\end{matrix}}$$

b) Phản ứng tạo este

Poliol tác dụng với HCl (hoặc HBr) thoạt tiên cho sản phẩm chứa đồng thời -OH và -Cl gọi là *clorohiđrin*, sau đó ở điều kiện khắc nghiệt hơn nhóm -OH còn lại sẽ bị thay thế tiếp. Thí dụ :

$$\underset{\text{Etylen glicol}}{\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix}} \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \underset{\text{Etylen clorohiđrin}}{\begin{matrix}CH_2-Cl\\|\\CH_2-OH\end{matrix}} \xrightarrow[-H_2O]{HCl,\ 200^oC} \underset{\text{Etylen điclorua}}{\begin{matrix}CH_2-Cl\\|\\CH_2-Cl\end{matrix}}$$

Trong trường hợp của glixerol có thể sinh ra hai monoclorohiđrin (đồng phân), hai điclorohiđrin và 1,2,3-tricloropropan.

Khi cho glixerol vào hỗn hợp gồm H_2SO_4 đậm đặc và HNO_3 bốc khói, ta được trieste gọi là *glixerol trinitrat* (hay *nitroglixerol*) – một chất nổ quan trọng :

$$\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix} + 3HNO_2 \xrightarrow[10-20^oC]{H_2SO_4\ đđ} \begin{matrix}CH_2-ONO_2\\|\\CH-ONO_2\\|\\CH_2-ONO_2\end{matrix} + 3H_2O$$

Este của glixerol với các axit béo cao như các axit stearic, panmitic, oleic, v.v... là thành phần chính của dầu thực vật và mỡ động vật (x. §IX-2).

Este của etylen glicol và glixerol với các axit đicacboxylic là những polime kiểu polieste dùng làm tơ sợi, chất dẻo...

c) Phản ứng đehiđrat hóa (tách nước)

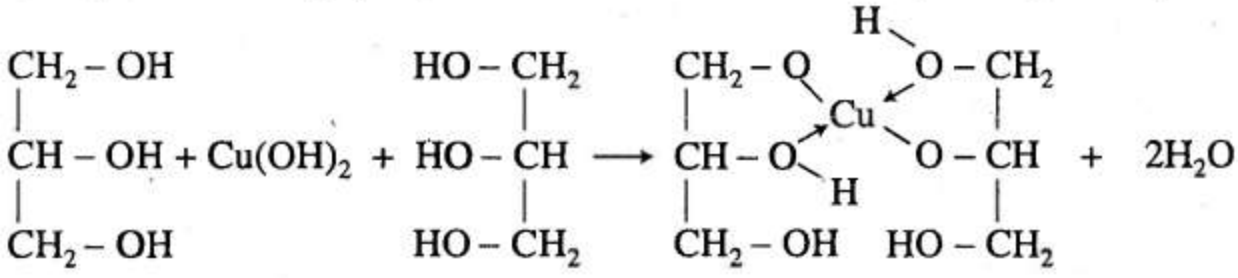
$$CH_2OH-CH_2OH \xrightarrow[\text{hoặc } H_2SO_4]{ZnCl_2} \underset{\text{Axetanđehit}}{CH_3-CH=O} + H_2O$$

$$CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH \xrightarrow[\text{hoặc } NaHSO_4]{t^o} \underset{\text{Acrolein}}{CH_2=CH-CH=O} + 2H_2O$$

2. Phản ứng riêng của poliancol có các nhóm OH ở kề nhau

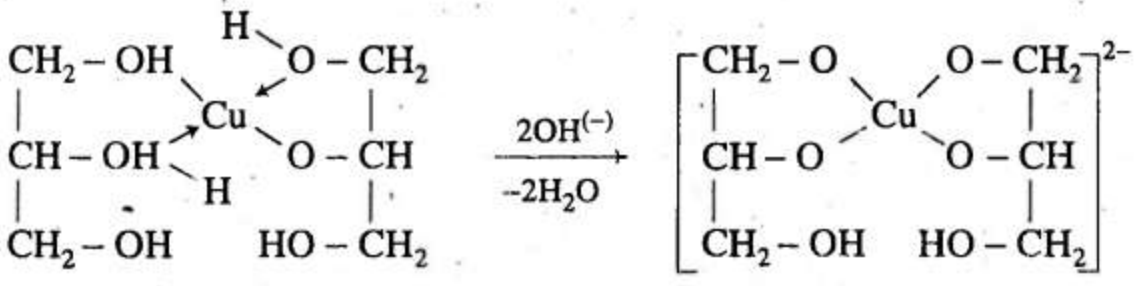
a) Phản ứng tạo phức

Nhờ có những nhóm OH ở kề nhau, etylen glicol và glixerol tác dụng với $Cu(OH)_2$ sinh ra dung dịch phức chất màu xanh lam rất đặc trưng. Thí dụ :



Glixerol Đồng(II) glixerat

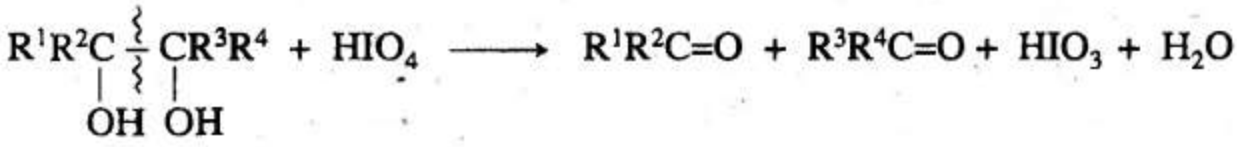
Trong môi trường kiềm, đồng(II) glixerat chuyển từ dạng phức trung tính sang phức anion :



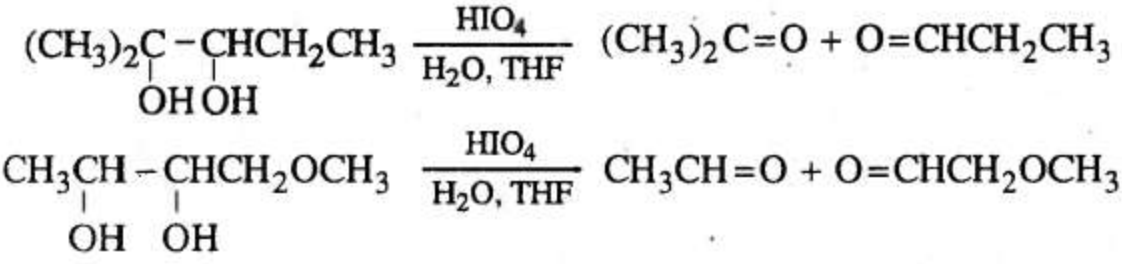
Khi cho glixerol vào axit boric H_3BO_3 cũng sinh ra một phức anion tương tự, làm cho tính axit tăng lên rõ rệt.

b) Phản ứng oxi hoá cắt mạch bằng axit periodic

Poliol có hai hay nhiều nhóm OH ở kề nhau có thể bị oxi hoá bởi HIO_4 làm đứt liên kết $-\overset{|}{C}(OH)-\overset{|}{C}(OH)-$ như kiểu ozon phân liên kết $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$



Thí dụ :



BÀI TẬP

VI-6 Khối lượng riêng của etanol và benzen lần lượt bằng 0,780 g/ml và 0,880 g/ml.

a) Tính khối lượng riêng của một hỗn hợp gồm 600ml etanol và 200ml benzen.

b) Nếu thay benzen trong hỗn hợp trên bằng nước ta được dung dịch etanol trong nước. Tính khối lượng riêng và độ rượu của dung dịch mới này.

Biết rằng các khối lượng riêng được đo trong điều kiện như nhau, thể tích các chất lỏng khi trộn vào nhau coi như không đổi.

VI-7 Cho nhiệt độ sôi và độ tan của etanol và một số chất khác :

Tính chất	Etanol	Đimetyl ete	Propan	Etyl clorua
Nhiệt độ sôi, ^{o}C	78,3	–23,7	–42	13
Độ tan, g/100g H_2O	∞	7,4	0,01	0,57

Giải thích sự khác nhau về các tính chất nêu trên.

VI-8 Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Cho kali vào ancol etylic 90°.

b) Cho từ từ H_2SO_4 đđ (dư) vào bình chứa ancol propylic ngâm trong nước lạnh rồi nâng nhiệt độ dần dần lên tới $130^{o}C$, sau tới $180^{o}C$.

c) Cho khí HCl sục vào glixerol đồng thời nâng dần nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng.

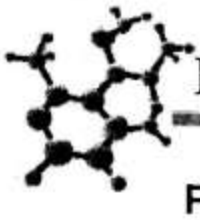
d) Nhỏ từ từ dung dịch NaOH vào dung dịch $CuSO_4$ cho đến khi xuất hiện kết tủa, gạn lấy kết tủa đó rồi cho thêm etylen glicol vào thì được dung dịch màu lam đậm.

VI-9 Đun nhẹ hỗn hợp gồm butan-2-ol, KBr và H_2SO_4 đđ (tỉ lệ số mol 1 :1 :1) thu được chất lỏng **A**. Viết các phương trình phản ứng và nêu cơ chế phản ứng.

Nếu đun hỗn hợp gồm butan-2-ol và H_2SO_4 đđ (dư) tới $180^{o}C$ sẽ thu được chất khí **B**. Viết phương trình phản ứng và nêu cơ chế phản ứng.

VI-10 Đốt 1,06 gam hỗn hợp **A** gồm hai monoancol no cùng bậc và là đồng đẳng kế tiếp của nhau ; dẫn toàn bộ sản phẩm vào nước vôi trong (lấy dư) thu được 5 gam kết tủa trắng.

Nếu cho vào 5,3 gam hỗn hợp **A** một lượng dư natri và dẫn khí đi qua ống đựng CuO nung nóng thì được 0,9 gam H_2O. Viết các phương trình phản ứng xảy ra, xác định công thức cấu tạo của hai ancol và thành phần % về khối lượng của chúng trong hỗn hợp. Giả sử các phản ứng đều xảy ra hoàn toàn.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIa

PHƯƠNG PHÁP CÂN BẰNG PHẢN ỨNG OXI HOÁ-KHỬ TRONG HOÁ HỮU CƠ

Có nhiều phương pháp cân bằng phản ứng oxi hoá-khử ; sau đây là hai phương pháp thường dùng :

1. Phương pháp thăng bằng số oxi hoá

Theo phương pháp này, người ta tính mức độ tăng số oxi hoá ở chất khử và mức độ giảm số oxi hoá ở chất oxi hoá. Tìm bội số chung nhỏ nhất cho hai quá trình để xác định hệ số cho chất khử và hệ số cho chất oxi hoá. Nước và axit hoặc bazơ được lấy sao cho tương ứng với số ion ở hai vế của phương trình.

Thí dụ có sơ đồ phản ứng để cân bằng :

$$CH_3\overset{-1}{C}H_2OH + K\overset{+7}{M}nO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3\overset{3+}{C}OOH + \overset{+2}{M}nSO_4 + K_4SO_4 + H_2O$$

Ancol etylic là chất khử, khi chuyển thành axit axetic số oxi hoá của cacbon đã tăng 4 đơn vị từ −1 ở ancol đến +3 ở axit. Kali pemanganat là chất oxi hoá, vì số oxi hoá của mangan giảm 5 đơn vị từ +7 ở $KMnO_4$ đến +2 ở $MnSO_4$. Để đảm bảo nguyên tắc thăng bằng số oxi hoá, ta phải nhân số phân tử ancol etylic với 5 và nhân số phân tử kali pemanganat với 4, vì bội số chung nhỏ nhất là 20. Số phân tử axit sunfuric được lấy sao cho tương ứng với số ion Mn^{2+} và K^+ sinh ra trong phản ứng : $4Mn^{2+}$ và $4K^+$ đòi hỏi $6SO_4^{2-}$ hay là $6H_2SO_4$. Phương trình phản ứng đã cân bằng là :

$$5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

2. Phương pháp thăng bằng ion-electron

Theo phương pháp này, nếu phản ứng xảy ra trong môi trường axit hoặc trung tính, người ta thêm nước vào bên cần một oxi và thêm H^+ vào bên cần một hiđro. Sau đó cân bằng điện tích bằng cách thêm electron vào phía có dư điện tích dương. Tìm bội số chung nhỏ nhất để đảm bảo nguyên tắc thăng bằng số electron nhằm xác định hệ số cho chất khử và chất oxi hoá.

Thí dụ có sơ đồ phản ứng cần phải cân bằng :

$$CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + Cr_2(SO_4)_3$$

Ta thấy etanol bị oxi hoá thành axit axetic, còn crom (VI) trong $Cr_2O_7^{2-}$ bị khử thành crom (III) trong Cr^{3+}.

Ta cân bằng oxi và hiđro cho quá trình oxi hoá :

$$H_2O + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOH + 4H^{(+)} \qquad (1)$$

Tiếp theo cân bằng điện tích cho (1) bằng cách thêm electron :

$$H_2O + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOH + 4H^{(+)} + 4\bar{e} \quad (2)$$

Đối với quá trình khử ta cũng cân bằng oxi bằng cách thêm H_2O và cân bằng hiđro bằng cách thêm $H^{(+)}$:

$$14H^{(+)} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (3)$$

Sau đó cân bằng điện tích cho (3) bằng cách thêm electron :

$$6\bar{e} + 14H^{(+)} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (4)$$

Để đảm bảo nguyên tắc thăng bằng số electron, cần nhân (2) với 3 và nhân (4) với 2, vì bội số chung nhỏ nhất là 12. Từ đó ta có :

$$3H_2O + 3CH_3CH_2OH \rightarrow 3CH_3COOH + 12H^{(+)} + 12\bar{e} \quad (5)$$

$$12\bar{e} + 28H^{(+)} + 2Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 4Cr^{3+} + 14H_2O \quad (6)$$

Cộng (5) với (6) và giản ước những thành phần chung ở hai phía ta được phương trình ion :

$$3CH_3CH_2OH + 16H^{(+)} + 2Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 3CH_3COOH + 11H_2O + 4Cr^{3+}$$

Phương trình phân tử tương ứng có dạng :

$$3CH_3CH_2OH + 8H_2SO_4 + 2K_2Cr_2O_7 \rightarrow 3CH_3COOH + 11H_2O + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4$$

§VI-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ ANCOL

I. ỨNG DỤNG

1. Etanol

Etanol là một nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp hóa học, ancol này được dùng để điều chế đietyl ete, axit axetic, etyl axetat, butađien (từ đó sản xuất cao su Buna), v.v...

Nhờ khả năng tỏa nhiệt cao của phản ứng cháy, etanol được dùng làm nhiên liệu cho động cơ nổ và cho các đèn cồn và bếp cồn.

Nhờ khả năng hòa tan nhiều chất hữu cơ và vô cơ, etanol được dùng làm dung môi rất phổ biến để pha chế thuốc, nước hoa, sơn, vecni, v.v...

Trong đời sống, một lượng etanol được dùng làm đồ uống dưới dạng rượu uống với độ rượu khác nhau. Uống nhiều rượu, rất có hại cho cơ thể.

2. Metanol

Metanol được dùng để sản xuất fomanđehit, rất cần trong công nghiệp chất dẻo. Metanol cũng được dùng làm dung môi trong công nghiệp và để tổng hợp chất phụ gia MTBE (metyl *tert*-butyl ete) cho xăng.

Chú ý rằng metanol là chất *rất độc*, có thể gây mù lòa và chết người.

3. Các propanol, butanol và pentanol

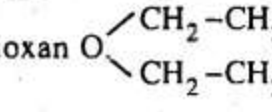
Các ancol này gồm nhiều đồng phân. Một số đồng phân được dùng làm dung môi và để tổng hợp các hóa chất khác nhau. Thí dụ propan-2-ol được dùng để tổng hợp axeton CH_3COCH_3 ; 3-metylbutan-1-ol được dùng để tổng hợp este isoamyl axetat $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ có mùi chuối (dầu chuối).

4. Các monoancol cao

Đó là những ancol có trên 10 nguyên tử cacbon trong phân tử, chúng thường tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng este, ít khi ở trạng thái tự do. Thí dụ : ancol laurylic $C_{12}H_{25}OH$, ancol xetylic $C_{16}H_{33}OH$, ancol stearylic $C_{18}H_{37}OH$, ancol xerylic $C_{26}H_{53}OH$, ancol mirixylic $C_{31}H_{63}OH$. Hai ancol sau cùng có trong sáp dưới dạng este.

Những ancol cao nói trên được dùng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như để điều chế chất dẻo hóa, chất xúc tiến lưu hóa, chất thơm, chất chống ăn mòn... song chủ yếu là để sản xuất chất giặt rửa tổng hợp loại ankyl sunfat.

5. Etylen glicol

Ứng dụng của etylen glicol rất rộng rãi : tổng hợp polime (polieste, poliuretan), tổng hợp dung môi (etyl xenlosonvơ $HOCH_2–CH_2–OC_2H_5$, đioxan  ; tổng hợp thuốc nổ (glicol đinitrat $NO_2OCH_2–CH_2ONO_2$)... và làm chất lỏng chống đông dùng cho ôtô.

6. Glixerol

Nhờ phản ứng este hóa, glixerol được dùng để sản xuất thuốc nổ "trinitroglixerin" và chất dẻo polieste.

Nhờ khả năng hút nước và cầm nước, glixerol được dùng trong công nghiệp da, pha chế mực in, mực viết và kem đánh răng.

Ngoài ra, glixerol còn được dùng để pha chế đồ uống.

II. ĐIỀU CHẾ

1. Các phương pháp chung điều chế monoancol no

a) Hiđrat hóa anken (cộng nước vào anken)

Đun nóng anken với nước và chất xúc tác axit (H_2SO_4, HCl, HBr, $HClO_4$, v. v...) ta sẽ thu được ancol tương ứng. Thí dụ :

$$CH_3-CH=CH_2+H_2O \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

Phản ứng trên xảy ra theo cơ chế electrophin và tuân theo quy tắc Maccopnhicop (x. §III-2).

Bằng cách hiđrat hóa người ta tổng hợp etanol, propan-2-ol và 2-metylpropan-2-ol trong công nghiệp. Để hiđrat hóa etilen, trong công nghiệp thường dùng chất xúc tác là H_3PO_4 ở nhiệt độ cao và áp suất cao :

$$CH_2=CH_2+HOH \xrightleftharpoons{H_3PO_4,300^oC,80atm} CH_3-CH_2OH \quad \Delta H=-45,2kJ/mol$$

Để điều chế ancol từ anken bằng cách hiđrat hoá trái với quy tắc Maccopnhicop người ta áp dụng các phương pháp gián tiếp, như cộng BH_3 rồi thuỷ phân-oxi hoá triankylbo sinh ra hoặc cộng HBr có mặt peroxit rồi thuỷ phân dẫn xuất brom thu được.

b) Thủy phân dẫn xuất halogen

Đun nóng dẫn xuất halogen trong dung dịch kiềm ta cũng thu được ancol tương ứng. Thí dụ :

$$CH_3CH_2-Br + HO^{(-)} \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-OH + Br^{(-)}$$

Phương pháp này chỉ dùng trong phòng thí nghiệm.

c) Đi từ anđehit và xeton : x. §VII-2 và §VII-4.

2. Phương pháp riêng điều chế một số ancol

a) Điều chế etanol

Ngoài các phương pháp tổng hợp hoá học, như hiđrat hoá etilen, khử hoá axetanđehit,... etanol còn được điều chế bằng phương pháp lên men.

Đây là phương pháp điều chế lâu đời nhất, và hiện nay vẫn còn được dùng rộng rãi, nhất là để sản xuất các loại rượu uống. Ở nước ta, nhà máy rượu Hà Nội và nhiều cơ sở khác đang sản xuất rượu theo phương pháp này.

Nguyên liệu chính là các sản phẩm nông nghiệp chứa nhiều tinh bột (gạo, ngô, khoai, sắn...), các sản phẩm công nghiệp chứa đường (nước mật của nhà máy đường ; sản phẩm thủy phân xenlulozơ của vỏ bào, mùn cưa... bằng axit), v.v...

Các giai đoạn chính của quá trình sản xuất etanol từ tinh bột như sau :

$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow[\text{Thuỷ phân}]{\text{Amilaza}} nC_{12}H_{22}O_{11}$$

Tinh bột — Mantozơ

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[\text{Thuỷ phân}]{\text{Mantaza}} 2C_6H_{12}O_6$$

Glucozơ

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{Rượu hoá}]{\text{Zimaza}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Tất cả các loại enzim ở trên (amilaza, mantaza, zimaza...) đều có trong men rượu. Các phản ứng diễn ra liên tục và nối tiếp nhau trong môi trường phản ứng. Nhiệt độ thuận lợi cho quá trình lên men là $30 \div 35^oC$.

Sau quá trình lên men, thu được chất lỏng chứa 15 – 18% rượu (và bã rắn), đem chưng cất sẽ thu được rượu thô. Khi chưng cất phân đoạn rượu thô, phân đoạn đầu thường chứa axetanđehit $CH_3CH=O$, phân đoạn chính là rượu ~95°, cuối cùng là dầu fuzen – một hỗn hợp các ancol cao từ C_3H_7OH đến $C_5H_{11}OH$.

Ancol điều chế từ xenlulozơ (qua giai đoạn thủy phân thành glucozơ) thường chứa nhiều tạp chất, nhất là metanol, nên chỉ dùng trong kĩ thuật.

b) Điều chế metanol

Trong công nghiệp, metanol được điều chế từ CO và H_2 nhờ chất xúc tác là kẽm oxit và crom oxit :

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{xt}]{300-400^oC, 250-300atm} CH_3OH$$

Ngoài ra người ta còn sản xuất metanol từ metan, bằng cách đun nóng hỗn hợp metan và oxi (tỉ lệ 9 :1) dưới áp suất cao và nhiệt độ cao trong ống đồng :

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{200^oC, 100atm} 2CH_3OH$$

c) Điều chế glixerol

Có hai phương pháp chính được dùng trong công nghiệp :

• *Thủy phân dầu mỡ động-thực vật*

Thành phần chính của dầu mỡ động-thực vật là trieste của glixerol và các axit cacboxylic mạch dài. Vì vậy, khi đun nóng dầu mỡ đó với dung dịch NaOH ta thu được glixerol cùng với hỗn hợp muối natri của các axit đó (dùng làm xà phòng) :

$$\begin{array}{l} CH_2-OOCR \\ | \\ CH-OOCR' \\ | \\ CH_2-OOCR'' \end{array} + 3NaOH \xrightarrow[\text{nước}]{t^o} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} RCOONa \\ R'COONa \\ R''COONa \end{array}$$

Trieste của glixerol — Glixerol — Xà phòng

Theo phương pháp này, glixerol là sản phẩm phụ của công nghiệp xà phòng (x. §IX-3).

• *Tổng hợp từ propen* : Propen lấy từ khí crackinh dầu mỏ được chuyển hóa thành glixerol qua các giai đoạn sau :

$$\underset{\text{Propen}}{CH_2=CH-CH_3} + Cl_2 \xrightarrow{450\div500^oC} \underset{\text{Anlyl clorua}}{CH_2=CH-CH_2Cl} + HCl$$

$$CH_2=CH-CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{1,3-Đicloropropan-2-ol}}{CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl} + HCl$$

$$CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{t^o} CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH + 2NaCl$$

BÀI TẬP

VI-11 Nêu những ứng dụng quan trọng của etanol và cơ sở khoa học của các ứng dụng đó.

VI-12 Cho hơi etanol đi qua hỗn hợp xúc tác (ZnO và MgO) ở 400 – 500°C thu được buta-1,3-đien.

a) Viết phương trình phản ứng.

b) Tính khối lượng buta-1,3-đien thu được từ 240 lít ancol 96% có khối lượng riêng 0,8g/ml ; giả sử hiệu suất đạt 90%.

VI-13 Viết các phương trình phản ứng điều chế ancol :

a) Điều chế metanol từ metan bằng hai phương pháp ;

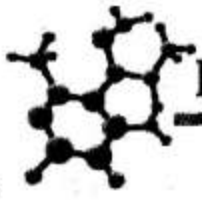
b) Điều chế etanol từ etilen, axetilen, etan, gỗ ;

c) Điều chế propan-2-ol từ propen, propan, propan-1-ol.

VI-14 Một trong những phương pháp công nghiệp sản xuất metanol là đi từ khí than. Giả sử hiệu suất đạt 60%.

a) Tính khối lượng metanol thu được từ $1120m^3$ CO.

b) Tính thể tích CO và thể tích H_2 tham gia phản ứng để điều chế 1000 lít metanol (khối lượng riêng 0,79 g/ml).



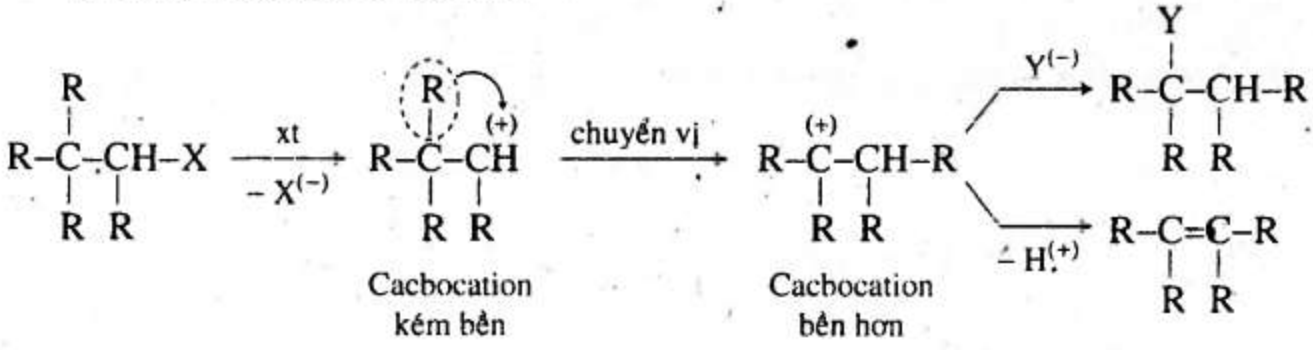
BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIb

MỘT SỐ PHẢN ỨNG CHUYỂN VỊ CỦA ANCOL VÀ DẪN XUẤT HALOGEN

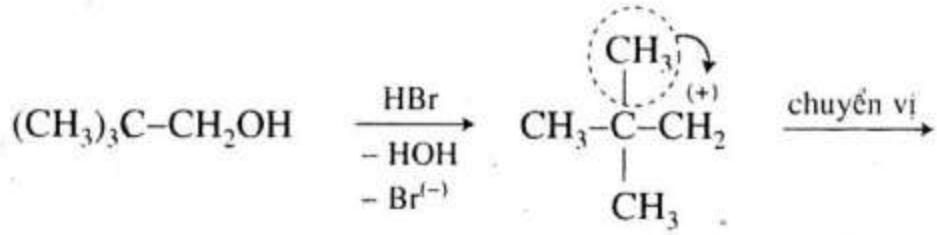
Chuyển vị là quá trình chuyển dịch nội phân tử một nguyên tử, một nhóm nguyên tử hay một liên kết từ một nguyên tử này (gọi là vị trí chuyển đi) sang một nguyên tử khác (gọi là vị trí chuyển đến) để tạo thành sản phẩm đồng phân của sản phẩm bình thường.

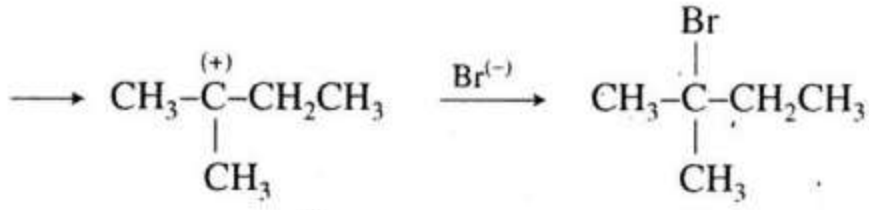
Thường thì vị trí chuyển đi và vị trí chuyển đến ở cạnh nhau, ta gọi đó là sự *chuyển vị 1,2*. Tuy nhiên, còn có *sự chuyển vị 1,3* và *sự chuyển vị từ nhóm thế vào vòng thơm.*

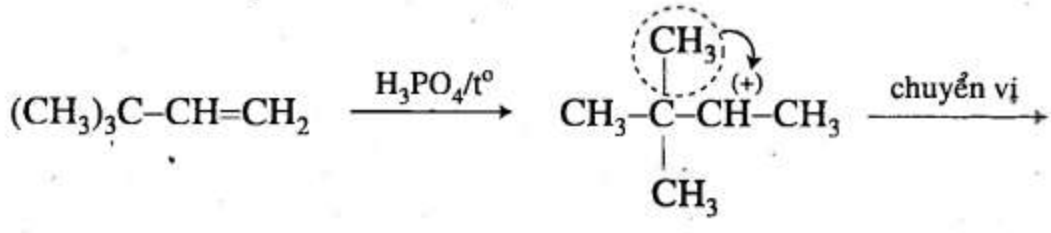
1. Chuyển vị Vacnơ–Mecvai

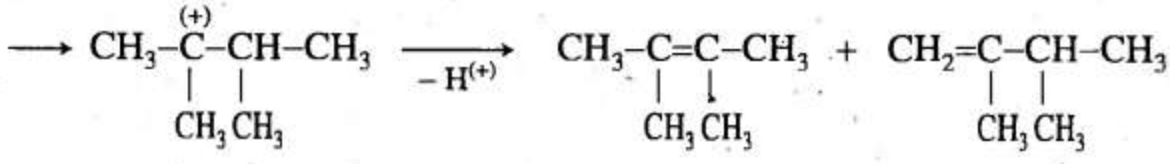


Để tạo ra cacbocation, đối với ancol (X=OH) cần chất xúc tác là axit, đối với dẫn xuất halogen (X=Hal) có thể dùng $Ag^{(+)}$. Ngoài ra anken cũng có thể tạo ra cacbocation nếu dùng chất xúc tác $H^{(+)}$. Thí dụ :

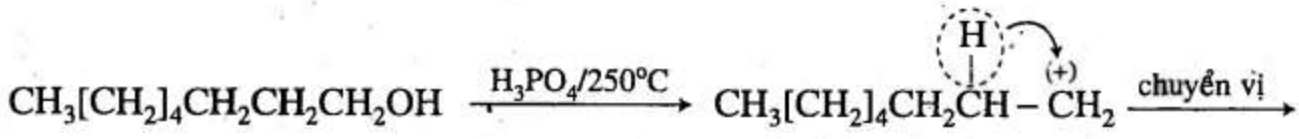


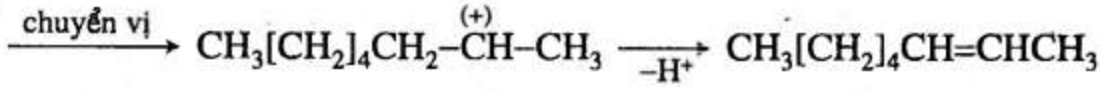




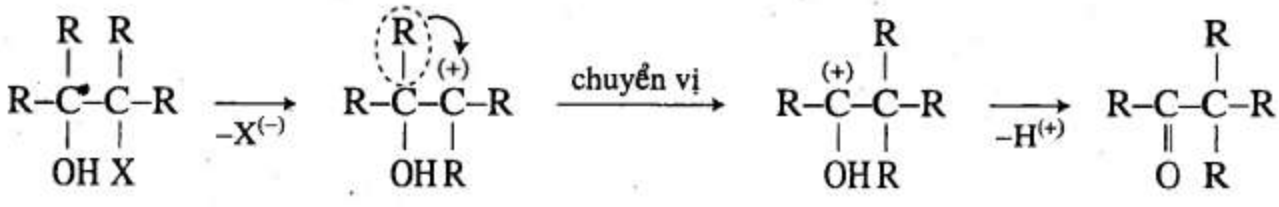


Ngoài metyl ra, nhóm dịch chuyển có thể là nhóm ankyl khác hoặc hiđro. Thí dụ :



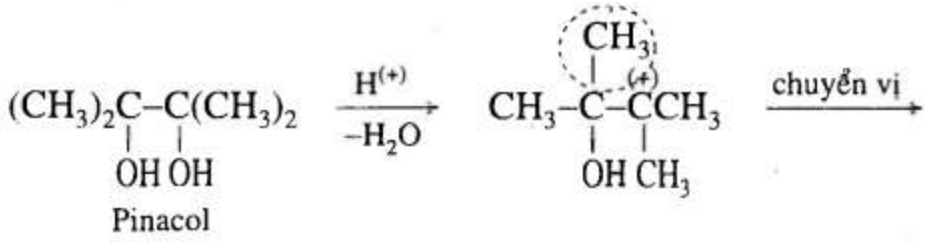


2. Chuyển vị pinacol-pinacolon

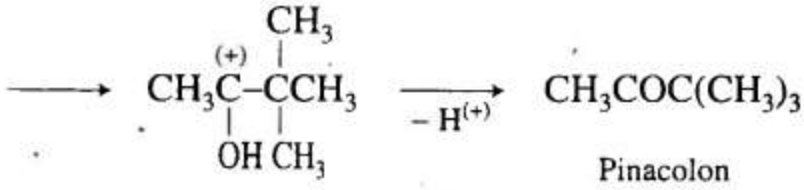


Trường hợp tiêu biểu X=OH và R=CH_3, ta có chất đầu là pinacol còn sản phẩm là pinacolon, vì vậy có tên gọi "chuyển vị pinacol–pinacolon".

Nếu X là OH, cần chất xúc tác $H^{(+)}$; còn nếu X = Hal cần dùng $Ag^{(+)}$. Thí dụ :

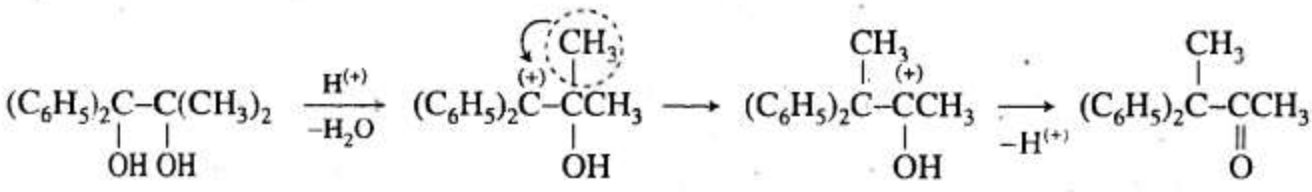


Pinacol



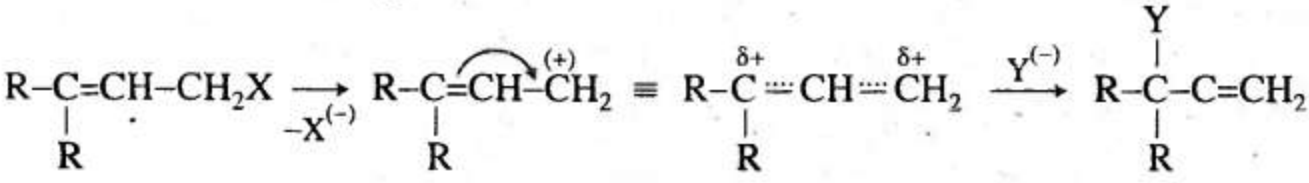
Pinacolon

Đối với các pinacol không đối xứng $R_2C(OH)-C(OH)R'_2$ phản ứng phân cắt C–OH xảy ra ưu tiên theo hướng tạo ra cacbocation trung gian tương đối bền hơn. Thí dụ :

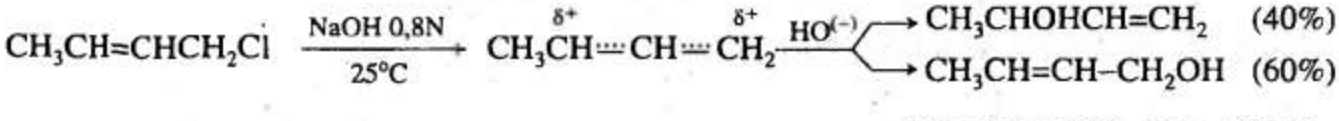


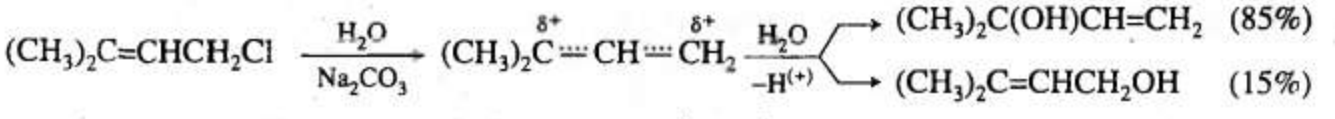
3. Chuyển vị anlylic

Loại chuyển vị này thường xảy ra trong phản ứng thế của các dẫn xuất anlyl, nhất là trong phản ứng S_N1 :



Thí dụ :





Trong các phản ứng trên đã có sự chuyển chỗ của nối đôi.

§VI-4 PHENOL

I. ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC

1. Định nghĩa

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong vòng benzen bằng nhóm hiđroxyl ta được những hợp chất gọi chung là **phenol**. Cần phân biệt *phenol* (có nhóm -OH đính trực tiếp vào vòng benzen) và *ancol thơm* (nhóm -OH đính vào nhánh của vòng benzen). Thí dụ :

Phenol thường — *m*-Crezol — Ancol benzylic — Ancol phenyletylic

Phenol — Ancol thơm

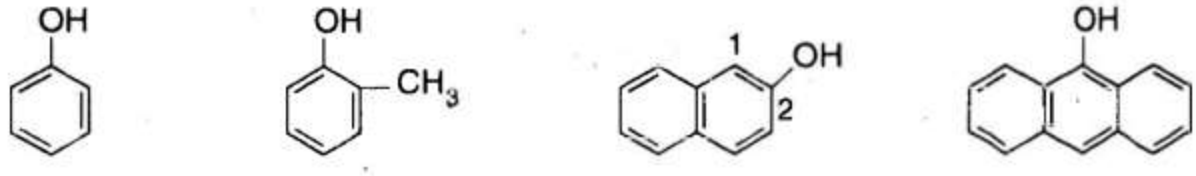
Vậy, *phenol là những hợp chất hữu cơ có nhóm OH liên kết trực tiếp với vòng benzen.*

2. Danh pháp

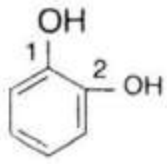
Tên thay thế của các phenol xuất phát từ tên của hiđrocacbon thơm tương ứng có thêm hậu tố *-ol*. Thí dụ :

Benzenol — Benzen-1,2,4-triol

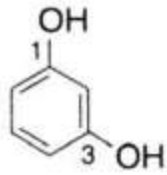
Tuy vậy nhiều *tên thông thường* của một số phenol được IUPAC lưu dùng. Thí dụ :



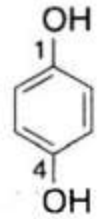
Phenol (Benzenol) — o-Crezol (2-Metylbenzenol) — 2-Naphtol (Naphtalen-2-ol) — 9-Antrol (Antraxen-9-ol)



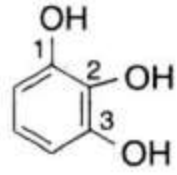
Pirocatechol
(Benzen-1,2-điol)



Resoxinol
(Benzen-1,3-điol)



Hiđroquinon
(Benzen-1,4-điol)

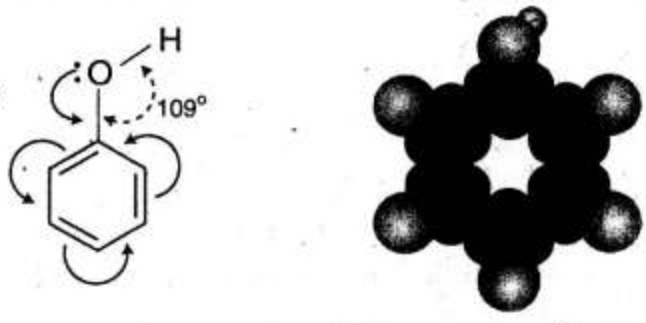


Pirogalol
(Benzen-1,2,3-triol)

3. Cấu trúc

Cấu trúc và mô hình phân tử phenol được trình bầy ở hình VI-3.

Tương tự ancol, phân tử phenol có liên kết O→←H phân cực về phía oxi, nguyên tử oxi này có cặp electron *n*. Tuy nhiên, cặp electron *n* này cùng với các electron π của vòng benzen tạo nên một hệ liên hợp (x. §I-5), và nhóm OH gây hiệu ứng liên hợp dương (+*C*) làm chuyển dịch electron về phía vòng benzen (biểu thị bằng các mũi tên cong) :



Hình VI-3 Cấu trúc và mô hình phân tử phenol.

Kết quả là sự phân cực của liên kết O–H tăng thêm, đồng thời mật độ electron trong vòng benzen cũng tăng lên, đặc biệt là ở các vị trí 2, 4 và 6.

II. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Do phân tử chứa vòng benzen và liên kết O–H phân cực mạnh có thể tạo liên kết hiđro tương đối bền vững, *phenol thường* C_6H_5OH (hay gọi gọn là *phenol*) là một chất rắn ở điều kiện thường, nóng chảy ở 43°C và sôi ở 182°C. Để lâu trong không khí, phenol tự chảy rữa (vì hút ẩm tạo thành hiđrat, nóng chảy ở 18°C) và nhuốm màu hồng (vì bị oxi hóa một phần bởi oxi không khí). Tuy có khả năng tạo liên kết hiđro với nước, phenol ít tan trong nước lạnh (9,5g/100g nước ở 25°C) vì phân tử có gốc thơm C_6H_5. Khi đun nóng, độ tan tăng lên, và ở trên 70°C phenol tan vô hạn trong nước. Bảng II-2 nêu lên hằng số vật lí của một số phenol.

Bảng VI-2 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ PHENOL

Phenol (và xiclohexanol)	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Độ tan g/100g H_2O ở 25°C	pK_a ở 25°C
Phenol	C_6H_5OH	43	182	9,5	10,0
o-Crezol	*o*-$CH_3C_6H_4OH$	30	192	2,5	10,3
m-Crezol	*m*-$CH_3C_6H_4OH$	12	203	2,6	10,1
p-Crezol	*p*-$CH_3C_6H_4OH$	36	203	2,3	10,2
Resoxinol	1,3-$C_6H_4(OH)_2$	110	277	229	9,4
Hiđroquinon	1,4-$C_6H_4(OH)_2$	171	286	6,0	10,0
Pirogalol	1,2,3-$C_6H_3(OH)_3$	134	309	62,5	7,0
1-Naphtol	1-$C_{10}H_7OH$	96	288	~0,0	9,9
Xiclohexanol	$C_6H_{11}OH$	26	161	3,6	~18

Tương tự ancol, phenol hấp thụ tia hồng ngoại ở 3600–3610 cm^{-1} ; khi có liên kết hiđro giá trị này giảm đi. Ngoài ra còn các dao động của C=C và C–H.

Tín hiệu cộng hưởng của proton OH có giá trị biến đổi trong khoảng 4,5÷8,0 ppm. Ngoài ra còn tín hiệu của proton thơm.

III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Phản ứng ở nhóm hiđroxyl

a) Tính axit : Do hiệu ứng +*C* của OH và –*C* của C_6H_5, phenol có tính axit mạnh hơn hẳn ancol (x. Bảng VI-2). Vì vậy, phenol còn có tên *axit phenic*. Tính axit càng mạnh khi phenol có những nhóm thế hút electron (thí dụ : pK_a *p*-$NO_2C_6H_4OH$ 7,15 ; *p*-ClC_6H_4OH 9,38), trái lại khi có nhóm thế đẩy electron tính axit sẽ giảm (thí dụ pKa *p*-$CH_3C_6H_4OH$ 10,15 ; *p*-$CH_3OC_6H_4OH$ 10,21). Phenol giống ancol ở chỗ tác dụng được với kim loại kiềm giải phóng hiđro,

nhưng lại khác ancol ở chỗ tác dụng được với dung dịch NaOH sinh ra muối phenolat và nước :

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5-OH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Natri phenolat}}{C_6H_5-\overset{(-)(+)}{O}Na} + H_2O$$

Phenol chỉ là một axit yếu nên không làm đổi màu quỳ tím, không tác dụng với $NaHCO_3$, trái lại axit cacbonic có thể đẩy được phenol ra khỏi muối phenolat :

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Đáng chú ý là phenol có thể tạo phức màu tím với $FeCl_3$.

b) Phản ứng tạo thành ete : Muốn điều chế ete của phenol ta không thể dùng phương pháp đun nóng phenol với H_2SO_4 đđ được, mà phải cho phenol ở dạng muối phenolat tác dụng với dẫn xuất halogen. Thí dụ :

$$C_6H_5O^{(-)}Na^{(+)} + \overset{\delta-}{Br}\leftarrow\overset{\delta+}{C}H_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5-O-CH_2CH_3 + Na^{(+)}Br^{(-)}$$

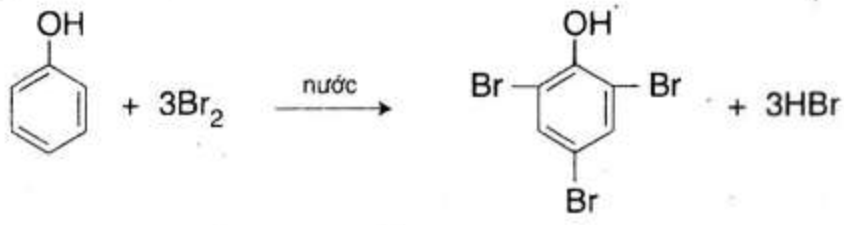
Phản ứng này xảy ra theo cơ chế S_N2, cho nên dẫn xuất halogen bậc I dễ phản ứng hơn dẫn xuất bậc II và nhất là hơn dẫn xuất bậc III (trong điều kiện này dẫn xuất halogen bậc III thường cho sản phẩm tách HX).

c) Phản ứng tạo thành este : Do hiệu ứng $+C$ của nhóm OH, phenol không tham gia phản ứng thế trực tiếp với HCl, HBr, CH_3COOH... như ancol. Muốn điều chế este của phenol với axit cacboxylic phải dùng anhiđrit axit hoặc clorua axit (x. §IX-1).

2. Phản ứng ở vòng benzen

a) Phản ứng thế : Nhóm OH là nhóm thế hoạt động hóa và định hướng thế vào các vị trí *ortho* và *para* (x. Quy luật thế, §IV-2).

• Khi cho nước brom vào dung dịch phenol thấy xuất hiện ngay kết tủa trắng của 2,4,6-tribromophenol :

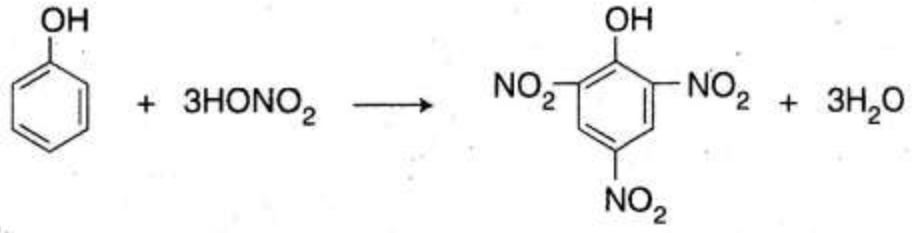


Nhờ phản ứng này người ta có thể phát hiện những lượng rất nhỏ phenol.

Nếu cho phenol tác dụng với brom trong dung môi kém phân cực như CCl_4, $CHCl_3$, CS_2... sẽ sinh ra hỗn hợp *p*-bromophenol và *o*-bromophenol.

• Phenol tác dụng với HNO_3 loãng sinh ra hỗn hợp *p*-nitrophenol và *o*-nitrophenol.

Nếu dùng HNO_3 đđ (có thêm H_2SO_4 đđ) sẽ thu được 2,4,6-trinitrophenol (còn gọi là axit picric, $pK_a = 0,71$) :



Axit picric là chất rắn màu vàng, nóng chảy ở 123°C, và nổ mạnh ở trên 300°C.

• Một số phản ứng thế khác :

$$C_6H_5OH \xrightarrow[HO^{(-)}]{CHCl_3} o\text{-}C_6H_4(OH)CH{=}O \text{ (Raimơ – Tieman)}$$

$$C_6H_5OH \xrightarrow[150^oC,100atm]{NaOH;CO_2} o\text{-}C_6H_4(OH)COOH \text{ (Konbơ)}$$

$$C_6H_5OH \xrightarrow[xt]{HCH=O} o\text{-}C_6H_4(OH)CH_2OH \xrightarrow{t^o} \text{polime}$$

b) Phản ứng cộng : Tương tự benzen, phenol có thể cộng hiđro tạo thành xiclohexanol :

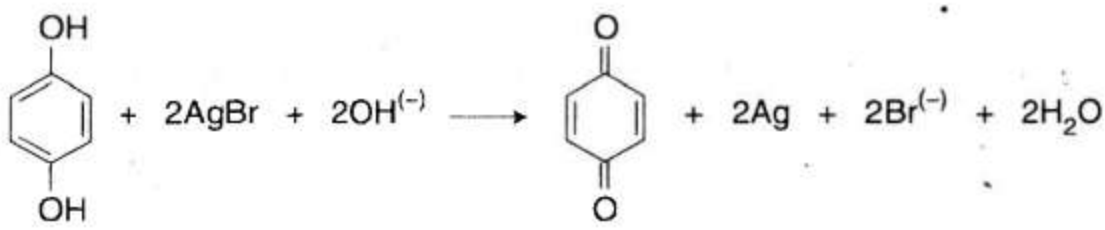
$$C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow[t^o]{Ni} C_6H_{11}OH$$

Phản ứng này được dùng trong sản xuất tơ nilon.

3. Phản ứng oxi hóa

Các phenol dễ bị oxi hóa ngay cả bởi oxi không khí, tạo ra các sản phẩm màu, có cấu tạo phức tạp.

Khi oxi hóa mạnh bằng $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit, phenol cho *p*-benzoquinon và các sản phẩm oxi hóa tiếp theo. Đặc biệt, hiđroquinon dễ bị oxi hóa bởi AgBr (đã được hoạt hóa) sinh ra *p*-benzoquinon và bạc kim loại :



Hiđroquinon *p*-Benzoquinon

Phản ứng này được dùng trong kĩ thuật ảnh.

IV. ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ

1. Ứng dụng

Phenol là nguyên liệu để điều chế nhiều dược phẩm (aspirin, metyl salixylat...), phẩm nhuộm (azonaphtol, phenolphtalein...), chất dẻo (phenol-fomanđehit...), tơ tổng hợp (nilon,...), chất điều hòa sinh trưởng thực vật (2,4-D...), chất trừ nấm mốc (nitrophenol, pentaclorophenol...), chất chống oxi hóa cho thực phẩm (2,6-đi-*tert*-butyl-4-metylphenol...), v.v...

Một số phenol và dẫn xuất được dùng để pha chế thuốc hiện hình trong kĩ thuật ảnh (hiđroquinon, 4-aminophenol, 4-[metylamino]phenol...).

Bản thân phenol và các crezol có tính sát trùng, được dùng để tẩy uế.

Trong tinh dầu hương nhu có một dẫn xuất của phenol tên là eugenol hay 4-anlyl-2-metoxiphenol được dùng trong chữa răng (khử trùng, giảm đau...) và tổng hợp chất "metyleugenol" phục vụ nông nghiệp (dẫn dụ ruồi vàng hại cam vào "bẫy" để diệt chúng).

2. Điều chế

Trong công nghiệp C_6H_5OH được điều chế theo nhiều phương pháp khác nhau :

a) Tách chiết từ nhựa than mỏ

Nhựa than mỏ là sản phẩm của công nghiệp luyện cốc. Khi chưng cất nhựa than mỏ, phân đoạn có chứa nhiều phenol là dầu trung (phần sôi ở 170 – 230°C). Chế hóa dầu trung bằng dung dịch NaOH để chuyển C_6H_5OH thành C_6H_5ONa (tan trong nước), sau đó tách lấy dung dịch C_6H_5ONa đem xử lí bằng CO_2 sẽ thu được C_6H_5OH.

Ngoài phenol, C_6H_5OH, từ nhựa than mỏ còn thu được các crezol...

b) Tổng hợp từ benzen

• Đi qua *clorobenzen* :

$$C_6H_6 \xrightarrow[HCl;\text{không khí}/Cu]{Cl_2/Fe\text{ hoặc}} C_6H_5-Cl \xrightarrow{H_2O/xt,p,t^o} C_6H_5-OH$$

Benzen — Clorobenzen — Phenol

• Đi qua *cumen* (isopropylbenzen) :

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2O/xt,p,t^o} C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[2)H_2O^{(+)},100^oC]{1)O_2kk} C_6H_5-OH$$

Cumen — Phenol

• Đi qua *phenyl axetat* :

$$C_6H_6 \xrightarrow{CH_3COOH,O_2} C_6H_5-OCOCH_3 \xrightarrow{H_2O/xt} C_6H_5-OH$$

Phenyl axetat

• Đi qua anilin và muối điazoni (x. §XI-2 và Bài đọc thêm số XIb).

BÀI TẬP

VI-15 Phenol là gì ? Ancol thơm là gì ? Viết công thức cấu tạo của các phenol, các ancol thơm và các ete có công thức phân tử $C_8H_{10}O$.

IV-16 Cho các hợp chất : C_6H_5OH, p-NCC_6H_4OH, C_2H_5OH, CH_3COOH, H_2O cùng với các giá trị pKa ở 25°C (ghi theo trình tự tăng dần) : 4,75 ; 7,95 ; 9,9 ; 15,7 ; 16,5.

a) Quy kết và giải thích các giá trị pKa. **b)** Chỉ rõ những chất phản ứng tốt với NaOH.

VI-17 Hoàn thành các phương trình phản ứng :

a) p-$CH_3C_6H_4OH + NaOH \xrightarrow{\text{nước}} \ldots$

b) p-$CH_3C_6H_4OH + Br_2 \xrightarrow{\text{nước}} \ldots$

c) p-$HOC_6H_4CH_2OH + NaOH \xrightarrow{\text{nước}} \ldots$

d) p-$HOC_6H_4CH_2OH + HBr \xrightarrow{\text{nước}} \ldots$

VI-18 So sánh phenol và xiclohexanol về cấu trúc và tính chất hóa học đối với Na, NaOH, HBr, Br_2 (nước), H_2 (Ni, t°). Trong hỗn hợp phenol và xiclohexanol với số mol bằng nhau có bao nhiêu kiểu liên kết hiđro ? Kiểu nào chiếm ưu thế ?

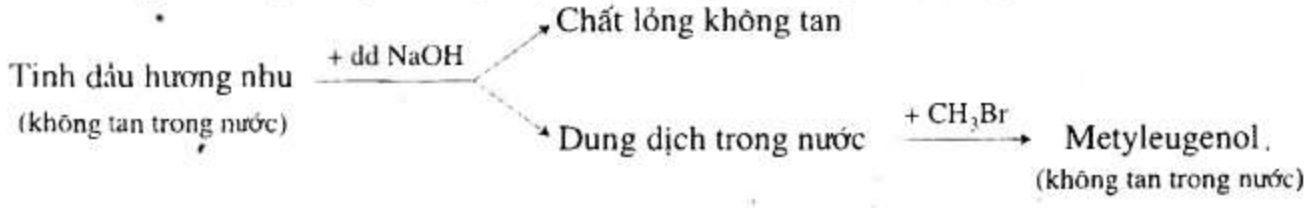
VI-19 Nêu phương pháp hóa học phân biệt các chất trong mỗi dãy sau :

a) Phenol, xiclohexanol, anizole ($C_6H_5OCH_3$). **b)** Phenol, ancol benzylic, toluen.

VI-20 Khi cho một lượng dung dịch phenol trong etanol tác dụng với natri (dư) thấy sinh ra 6,72 lít khí (đktc). Nếu cho cùng lượng dung dịch đó tác dụng với nước brom sẽ sinh ra 16,55 gam kết tủa trắng.

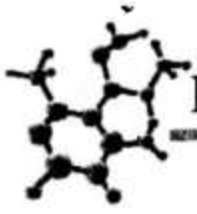
Viết các phương trình phản ứng và xác định nồng độ % của phenol trong dung dịch trên.

VI-21 Eugenol hay 4-anlyl-2-metoxiphenol là thành phần chính (65 – 75%) của tinh dầu hương nhu, được dùng để tổng hợp chất dẫn dụ ruồi vàng "metyleugenol" theo sơ đồ sau :



Dùng công thức cấu tạo viết các phương trình phản ứng.

VI-22 Trình bầy các phương pháp điều chế phenol từ nguyên liệu đầu là than mỏ.



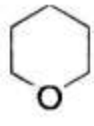
BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIc

ETE VÀ EPOXIT

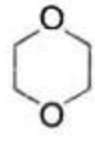
Ete có công thức tổng quát R–O–R' trong đó R và R' có thể là những gốc ankyl, ankenyl, aryl...

Nếu R = R' ta có *ete đối xứng*, thí dụ : C_2H_5–O–C_2H_5, C_6H_5–O–C_6H_5 ; nếu R ≠ R' ta có *ete không đối xứng*, thí dụ : CH_3–O–C_2H_5 ; CH_3–O–C_6H_5... . Khi nguyên tử oxi của ete nằm trong mạch vòng ta có *ete vòng*. Thí dụ :

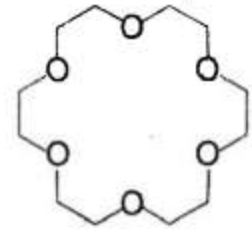
Tetrahiđrofuran
(t_s = 67°C)



Tetrahiđropiran
(t_s = 88°C)

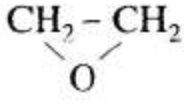


1,4 Đioxan
(t_s = 101°C)

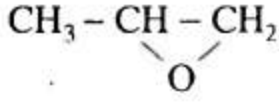


Ete [18] crao-6
(t_{nc} = 40°C)

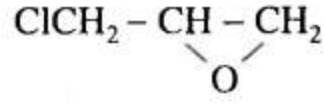
Những ete vòng ba cạnh có khả năng phản ứng cao nên được xếp vào loại riêng gọi là *epoxit* (hay *oxiran*). Thí dụ :



Etilen oxit
(t_s = 13.5°C)



Propilen oxit
(t_s = 34°C)



Epiclorohiđrin
(t_s = 116°C)

1. Ete

a) Danh pháp

Tên loại chức : *tên hai gốc hiđrocacbon + ete*. Thí dụ : $(C_2H_5)_2O$ đietyl ete, $CH_3–O–CH_2CH_2CH_3$ metyl *n*-propyl ete.

Tên thay thế : *tên gốc ankoxi RO- + tên mạch chính*. Thí dụ : 2 ete nêu ở trên có tên lần lượt là etoxietan, 1-metoxipropan.

Ngoài ra còn tên thông thường được IUPAC lưu dùng. Thí dụ $C_6H_5OCH_3$ là anisole.

b) Tính chất hóa học

Ete là loại hợp chất kém hoạt động hóa học so với các loại hợp chất khác chứa oxi (ancol, anđehit, axit, v.v...). Tuy vậy, ete có thể tham gia một số phản ứng quan trọng :

• *Phân cắt liên kết C–O bằng axit*

Liên kết C–O bền đối với bazơ, nhưng có thể bị phân cắt bởi một số axit như HI (HI > HBr) tạo thành sản phẩm thế nucleophin nhóm ankoxi :

$$R–O–R' + HI \xrightarrow{t^o} R–I + R'–OH$$

Thí dụ :

$$(CH_3)_3C–O–CH_3 + HI \xrightarrow{t^o} (CH_3)_3C–I + CH_3–OH \quad (\text{cơ chế } S_N1)$$

$$CH_3–OH + HI_{dư} \xrightarrow{t^o} CH_3–I + H_2O \quad (\text{cơ chế } S_N2)$$

$$C_6H_5–O–CH_3 + HI \xrightarrow{t^o} C_6H_5–OH + CH_3I \quad (\text{cơ chế } S_N2)$$

• *Oxi hóa ở C_α tạo thành hiđroperoxit*

Ete để lâu trong không khí bị oxi hóa thành hiđroperoxit là chất dễ nổ khi đun nóng. Thí dụ :

$$(CH_3)_2CH–O–CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle O–OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}–O–CH(CH_3)_2$$

Vì thế đối với ete để lâu ngày, trước khi dùng phải xử lí bằng NaOH để phá huỷ peroxit.

c) Điều chế

Ngoài phương pháp điều chế ete đối xứng ROR từ ancol tương ứng ROH, còn các phương pháp cho phép điều chế ete không đối xứng ROR' sau đây :

• Cho natri ancolat hoặc phenolat tác dụng với dẫn xuất halogen bậc một hoặc bậc hai (x. §VI-2).

• Cộng ancol đơn giản vào anken. Thí dụ :

$$(CH_3)_2C=CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C-O-CH_3$$

chất phụ gia pha xăng

• Ankoxi-thuỷ ngân hoá anken rồi loại bỏ thuỷ ngân. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[2)NaBH_4/NaOH/H_2O]{1)Hg(OCOCH_3)_2/CH_3CH_2OH} CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OCH_2CH_3$$

d) Ứng dụng

Nhiều ete được dùng làm dung môi như đietyl ete, metylxenlosonve CH_3-O-CH_2–CH_2OH, tetrahiđrofuran, 1,4-đioxan, v.v... Đietyl ete còn được dùng làm thuốc gây mê. Các ete crao được dùng trong nhiều lĩnh vực như phân tích, tổng hợp hữu cơ, dược học, v.v...

2. Epoxit

a) Danh pháp

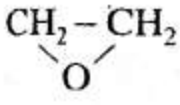
Có ba cách gọi tên epoxit :

• Tên anken tương ứng + oxit.

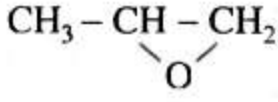
• Epoxi + tên ankan tương ứng.

• Tên gốc hiđrocacbon ở vòng + oxiran.

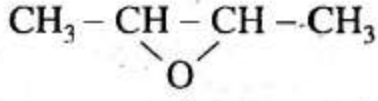
Thí dụ :



Etilen oxit
Epoxietan
Oxiran



Propen oxit
1,2-Epoxipropan
Metyloxiran



2-Buten oxit
2,3-Epoxibutan
2,3-Đimetyloxiran

b) Tính chất hóa học

Do sức căng của vòng 3 cạnh, epoxit có khả năng phản ứng cao hơn các ete thường.

• *Phản ứng cộng mở vòng* (xt axit hoặc bazơ)

Thí dụ :

$$\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2-CH_2}} + HOH \xrightarrow[\text{hoặc } OH^{(-)}]{H^{(+)}} HO-CH_2-CH_2-OH$$

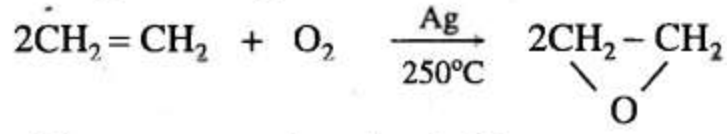
$$\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2-CH_2}} + \underset{\displaystyle OH\ \ OH}{\underset{|\quad\ |}{CH_2-CH_2}} \xrightarrow{H^{(+)}} HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$$

• *Phản ứng với hợp chất cơ magie* (x. Bài đọc thêm số Vb).

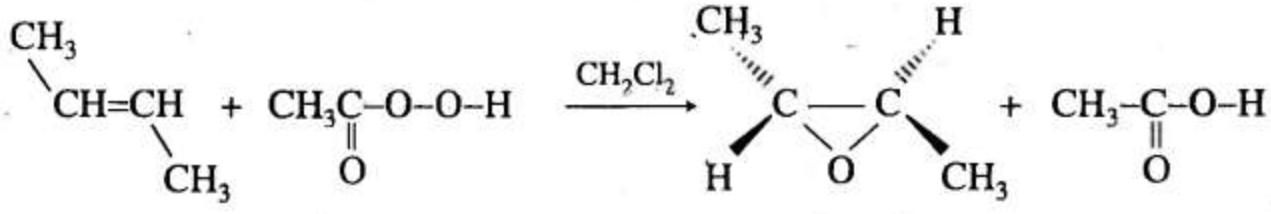
• *Phản ứng tạo thành polime* (x. §XIII-3).

c) Điều chế

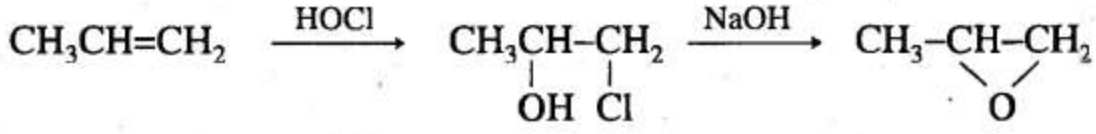
• Oxi hoá anken bằng oxi không khí có chất xúc tác. Thí dụ :



• Oxi hoá anken bằng peraxit cacboxylic. Thí dụ :



• Chuyển anken thành halohiđrin rồi tách HHal. Thí dụ :



d) Ứng dụng

Epoxit được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ và là nguyên liệu sản xuất nhựa epoxi dùng làm keo dán.

Chương VII

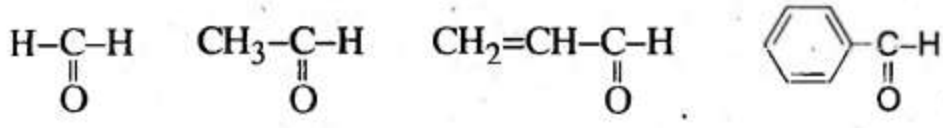
ANĐEHIT - XETON

Anđehit và xeton đều là những hợp chất chứa *nhóm cacbonyl* $>C=O$. Vì vậy, chúng được gọi chung là **hợp chất cacbonyl**. Nguyên tử oxi mang liên kết đôi =O trong nhóm cacbonyl được gọi là *nhóm oxo*, cho nên anđehit và xeton còn được gọi là **hợp chất oxo**.

§VII-1 ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC CỦA ANĐEHIT

I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Anđehit là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm –CH=O *liên kết với nguyên tử cacbon (hoặc nguyên tử hiđro) trong phân tử.* Thí dụ :



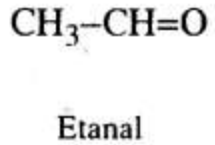
Nhóm –CH=O được gọi là **nhóm anđehit**, nhóm này được cấu thành bởi một nguyên tử hiđro và nhóm cacbonyl.

Nếu nhóm anđehit liên kết với gốc hiđrocacbon no, ta có *anđehit no* (thí dụ $CH_3–CH=O$) ; với gốc hiđrocacbon không no ta có *anđehit không no* (thí dụ $CH_2=CH–CH=O$) ; với gốc hiđrocacbon thơm ta có *anđehit thơm* (thí dụ $C_6H_5–CH=O$). Trong trường hợp phân tử chứa hai hoặc hơn hai nhóm anđehit ta có *đianđehit* (thí dụ $O=CH–CH_2–CH=O$) hoặc poliandehit.

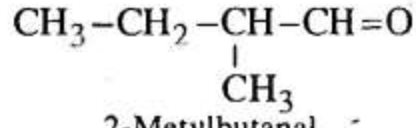
II. DANH PHÁP

1. Danh pháp thay thế

Monoanđehit và đianđehit mạch hở có tên được hình thành bằng cách thêm hậu tố *-al* hoặc *-đial* vào tên của hiđua nền (hiđrocacbon tương ứng có tính cả C của CHO, không tính C của nhánh). Thí dụ :

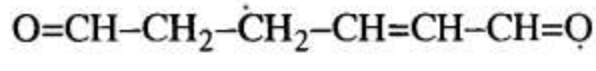


Etanal



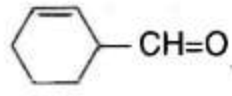
2-Metylbutanal

Propenal

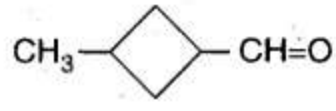


Hex-2-enđial

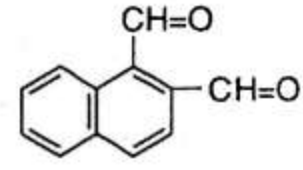
Trong trường hợp nhóm –CH=O gắn trực tiếp vào vòng, người ta thêm hậu tố **-cacbanđehit** (hoặc **-đicacbanđehit**) vào tên của hiđrocacbon tương ứng (không tính nguyên tử cacbon của nhóm anđehit). Thí dụ :



Xiclohex-2-encacbanđehit



3-Metylxiclobutancacbanđehit



Naphtalen-1,2-đicacbanđehit

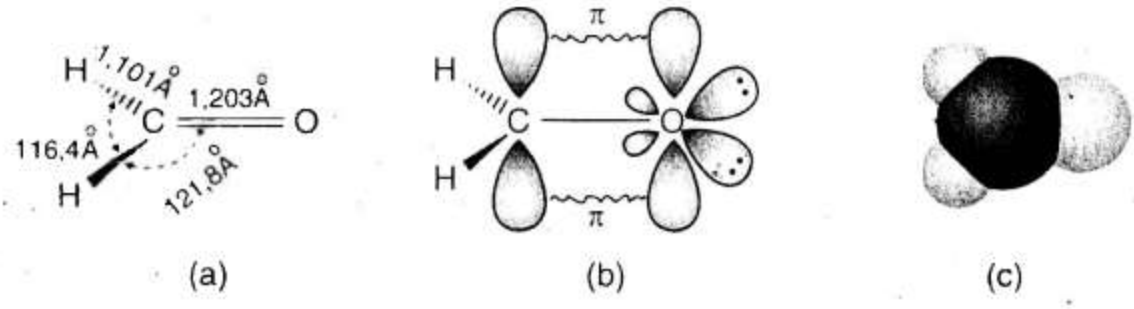
2. Những anđehit mà axit tương ứng có tên thông thường thì có thể gọi tên theo cách thay "axit ... –ic" bằng "...–anđehit" hay là "anđehit ...–ic". Thí dụ :

Axit		Anđehit	
HCOOH	Axit fomic	HCH=O	Fomanđehit (Anđehit fomic)
CH_3COOH	Axit axetic	$CH_3CH=O$	Axetanđehit (Anđehit axetic)
$CH_2=CHCOOH$	Axit acrilic	$CH_2=CHCH=O$	Acrilanđehit (Anđehit acrilic)
C_6H_5COOH	Axit benzoic	$C_6H_5CH=O$	Benzanđehit (Anđehit benzoic)

Một số anđehit thiên nhiên có *tên thông thường* vẫn được lưu dùng, như vanilin 4-HO-3-$CH_3OC_6H_3CH=O$, xitral $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH=O$, v.v...

III. CẤU TRÚC

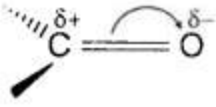
Trong phân tử anđehit, nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl C=O ở trạng thái lai tạo sp^2 với góc hóa trị ~120°. Nguyên tử cacbon đó nối với nguyên tử oxi bằng một liên kết σ và một liên kết π (tương tự trong phân tử etilen). Ngoài ra, ở nguyên tử oxi còn hai cặp electron *n* chiếm hai obitan sp^2



(a) (b) (c)

Hình VIII-1 Cấu trúc phân tử fomanđehit :
a) Hình học phân tử ; b) Các obitan π và n ; c) Mô hình phân tử.

Liên kết C=O luôn luôn phân cực về phía oxi, vì oxi có độ âm điện lớn hơn cacbon. Sự phân cực đó biểu hiện ở giá trị momen lưỡng cực khá lớn của nhóm C=O (μ fomanđehit : 2,33D).



Do có đặc điểm cấu trúc như trên, nhóm cacbonyl quyết định những tính chất đặc trưng của anđehit, và -CH=O là *nhóm chức anđehit*.

BÀI TẬP

VII-1 Anđehit là gì ? Viết công thức cấu trúc và gọi tên các anđehit có công thức phân tử sau đây :

a) C_4H_8O ; **b)** C_4H_6O ; **c)** C_8H_8O (vòng thơm).

VII-2 Viết công thức cấu tạo của các anđehit sau đây :

a) 3-Metylbutanal ;
b) 2,3-Đihiđroxipropanal ;
c) *trans*-Pent-3-enal ;
d) 4-Vinylocta-3,7-đienal
e) *p*-Bromobenzanđehit ;
f) Xiclopentancacbanđehit.

VII-3 Viết công thức cấu tạo của fomanđehit và etilen. Mô tả sự phân cực của các liên kết (nếu có xảy ra) bằng các mũi tên.

Bằng hình vẽ, hãy trình bày sự xen phủ các obitan tạo thành liên kết σ và liên kết π trong phân tử fomanđehit.

VII-4 Trong tinh dầu quế có anđehit **X** công thức phân tử C_9H_8O chứa vòng benzen và có cấu hình *trans*.

Viết công thức cấu trúc của anđehit **X** và gọi tên theo danh pháp thay thế.

Mô tả sự phân cực của các liên kết π bằng những mũi tên cong.

§VII-2 TÍNH CHẤT CỦA ANĐEHIT

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Khác với ancol và phenol, giữa các phân tử anđehit không có liên kết hiđro, vì thế nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của anđehit thấp hơn nhiều so với ancol tương ứng (x. Bảng VII-1, và so sánh với Bảng VI-1). Tuy nhiên anđehit nóng chảy và sôi ở nhiệt độ cao hơn hiđrocacbon tương ứng, chủ yếu vì có nhóm -CH=O phân cực.

Anđehit đơn giản nhất là một chất khí. Các anđehit khác là những chất lỏng (ở 20°C) hoặc rắn.

Bảng VII-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ ANĐEHIT

Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Độ tan, g/100g H_2O
H–CH=O	–92	–21	tan nhiều
CH_3–CH=O	–124	21	∞
CH_3CH_2–CH=O	–81	49	20
CH_2=CH–CH=O	–88	52	40
C_6H_5–CH=O	–26	179	0,3

Hai anđehit đầu dãy đồng đẳng dễ tan trong nước ; các anđehit cao hơn thì ít tan hoặc không tan.

Phổ hồng ngoại của anđehit có dao động mạnh rất đặc trưng của nhóm C=O ở khoảng 1700 cm^{-1}. Khi có sự liên hợp đẩy electron về phía C=O hoặc có liên kết hiđro C=O ...H thì giá trị đó giảm đi đôi chút ; trái lại khi có nhóm thế hút electron thì dao động đó tăng lên ít nhiều. Thí dụ : CH_3–CH=O 1720cm^{-1} ; CH_2=CH–CH=O 1685cm^{-1} ; CCl_3–CH=O 1765 cm^{-1}.

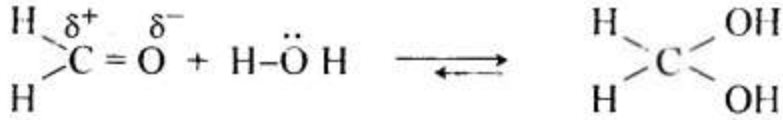
Độ chuyển dịch hóa học (trên phổ cộng hưởng từ proton) của proton trong nhóm -CH=O là 9–10 ppm, trong khi của proton trong nhóm -OH ancol và phenol lần lượt là 1–5 ppm và 5–8 ppm. Nhờ đó ta có thể nhận ra nhóm anđehit.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Phản ứng cộng các chất nucleophin

Do sự phân cực của nối đôi C=O (làm xuất hiện δ^+ ở nguyên tử cacbon), anđehit có thể cộng nhiều tác nhân nucleophin khác nhau :

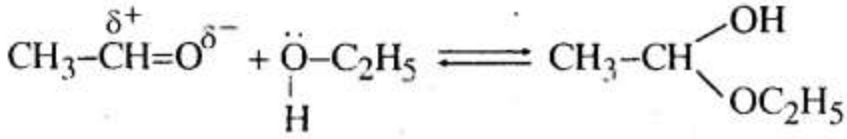
a) Cộng nước (hiđrat hóa) tạo thành *hiđrat*. Thí dụ :



99,9%

Dung dịch fomanđehit 37–40% trong nước gọi là *fomalin* chứa chủ yếu là dạng hiđrat $H_2C(OH)_2$ (~99,9%). Các đồng đẳng của fomanđehit cộng nước khó hơn nhiều. Thí dụ dung dịch axetanđehit trong nước chỉ có ~57% ở dạng hiđrat $CH_3CH(OH)_2$.

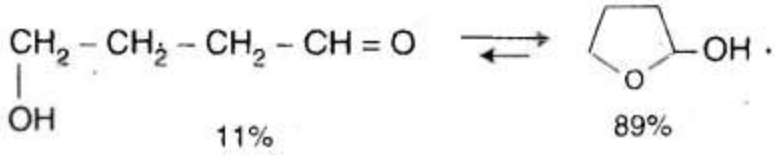
b) Cộng ancol tạo thành *hemiaxetal* RCH(OH)OR'. Thí dụ :



78%

Gốc hiđrocacbon trong phân tử anđehit càng lớn, cân bằng càng lệch về bên trái.

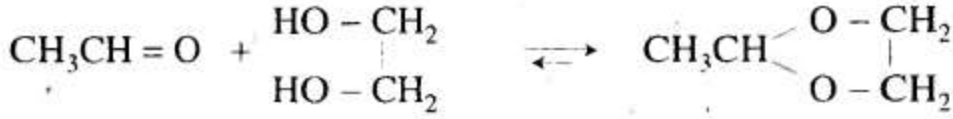
Nếu nhóm C=O và nhóm OH cùng có mặt trong một phân tử và ở vị trí có thể tạo vòng 5 hoặc 6 cạnh (bền) thì phản ứng cộng nội phân tử sẽ xảy ra rất thuận lợi. Thí dụ :



11% 89%

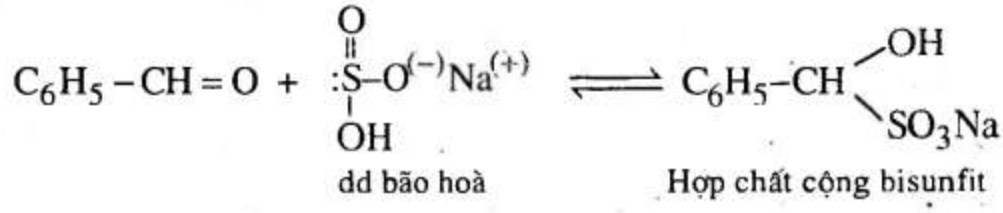
Chú ý rằng phản ứng giữa anđehit và ancol theo tỉ lệ mol 1 : 2 cho sản phẩm là ***axetal*** $RCH(OR')_2$. Thí dụ :

Trong đại đa số trường hợp không thể phân lập được hemiaxetal. Tuy vậy, có thể phân lập được axetal, nhất là axetal vòng 5–6 cạnh (sinh ra từ anđehit và 1,2-điol) vì chúng bền vững trong dung dịch không axit. Thí dụ :



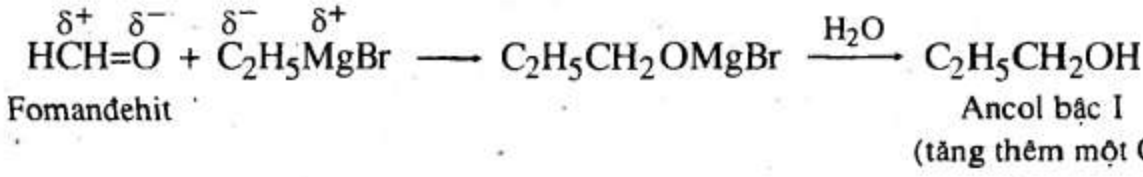
Phản ứng tạo thành axetal, nhất là axetal vòng, được dùng để bảo vệ nhóm -CH=O trong tổng hợp hữu cơ.

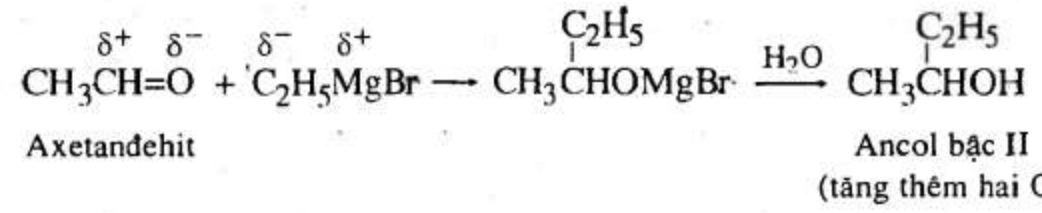
c) Cộng natri hiđro sunfit $NaHSO_3$. Thí dụ :



Các hợp chất cộng bisunfit thường tự tách ra ở dạng tinh thể và dễ dàng bị phân tích bởi axit thành anđehit ban đầu và SO_2, nên phản ứng trên được dùng để tách biệt anđehit ra khỏi hỗn hợp với các chất khác. Chẳng hạn tách xitronelal ra khỏi dầu sả.

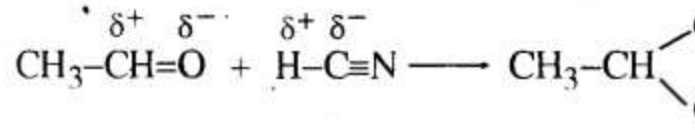
d) Cộng hợp chất cơ magie RMgX, sau đó thủy phân cho ancol. Thí dụ :





Những phản ứng này được dùng để điều chế ancol.

e) Cộng hiđro xianua HC≡N tạo thành xianohiđrin. Thí dụ :



Xianohiđrin được dùng để điều chế axit α-hiđroxicacboxylic (nhờ phản ứng thủy phân).

Cơ chế phản ứng cộng nucleophin

Phản ứng diễn ra qua hai giai đoạn : giai đoạn thứ nhất là giai đoạn chậm, trong đó phần mang điện tích âm của tác nhân nucleophin tấn công vào nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl ; giai đoạn thứ hai diễn ra rất nhanh do anion vừa mới sinh ra ở giai đoạn trước tương tác với tiểu phân mang điện dương của tác nhân phản ứng hoặc của dung môi để tạo thành sản phẩm. Đây là *cơ chế cộng nucleophin*, được kí hiệu là A_N. Thí dụ phản ứng cộng HCN :

$$C_6H_5\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{O} + \overset{(-)}{C}\equiv N \xrightarrow{\text{chậm}} C_6H_5-CH(O^{(-)})(C\equiv N) \xrightarrow[\text{nhanh}]{H^{(+)}} C_6H_5-CH(OH)(C\equiv N)$$

Trong các phản ứng cộng nucleophin ở trên, gốc hiđrocacbon R càng lớn phản ứng càng chậm (R : -H > $-CH_3$ > $-CH_2CH_3$), gốc đó càng hút electron phản ứng càng nhanh ($-CH_3 < -CH_2Cl < -CCl_3$).

2. Phản ứng thế nguyên tử oxi của nhóm >C=O

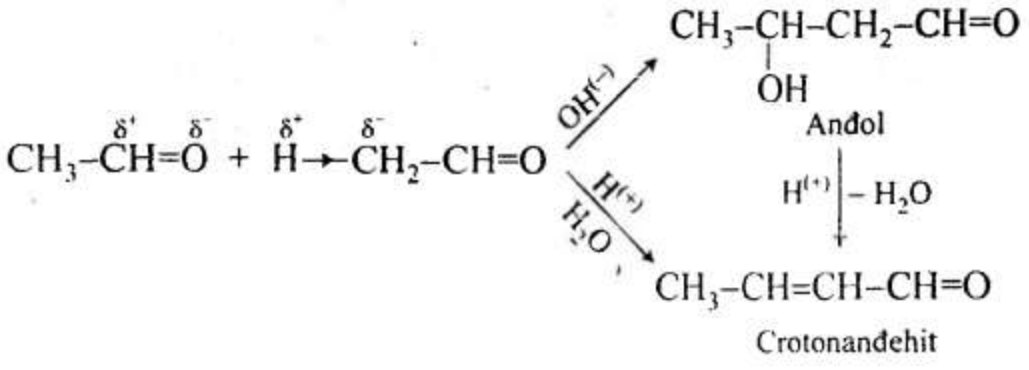
a) Phản ứng thế tạo nên liên kết cacbon-cacbon

Phản ứng này xảy ra giữa một phân tử anđehit và một phân tử khác có nhóm C–H linh động tức là C–H ở bên cạnh một nhóm hút electron như >C=O, $-NO_2$,...

Chất xúc tác cho phản ứng là axit hoặc bazơ. Phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn :

$$-CH=O + H-\underset{H}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\text{cộng}]{\text{xt}} -\underset{OH}{\overset{|}{C}}H-\underset{H}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\text{tách nước}]{\text{xt}} -CH=\overset{|}{C}-$$

Tùy theo cấu tạo của các chất phản ứng và điều kiện thực hiện, phản ứng có thể dừng ở giai đoạn cộng, hoặc tiếp diễn tạo thành sản phẩm thế. Thí dụ :



Trong phân tử anđol vừa có nhóm anđehit lại vừa có nhóm hiđroxyl của ancol vì thế có tên anđol. Phản ứng cộng tạo ra *anđol* và những phản ứng tương tự (cộng $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ vào, $>C=O$) được gọi là *phản ứng anđol hóa*, tuy sản phẩm sinh ra có thể không phải là anđol. Thí dụ :

$$CH_3-CH=O + H\rightarrow CH_2-NO_2 \xrightarrow[\text{anđol hoá}]{HO^{(-)}} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-NO_2$$

Crotonanđehit là một anđehit không no, có đồng phân hình học. Phản ứng tạo ra crotonanđehit và những phản ứng tương tự có tạo thành hợp chất cacbonyl không no chứa nhóm $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ đều được gọi là *phản ứng croton hóa*. Các phản ứng croton hóa đều diễn ra qua giai đoạn anđol hóa.

Ngoài các phản ứng anđol hoá và croton hoá ở trên, các anđehit, nhất là anđehit thơm, còn tham gia một số phản ứng khác cũng tạo liên kết cacbon-cacbon. Đó là :

• *Phản ứng Peckin* : từ anđehit thơm tổng hợp axit không no. Thí dụ :

$$C_6H_5CH=O + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[2)H_3O^{(+)}]{1)CH_3COONa} C_6H_5CH=CHCOOH$$

• *Phản ứng Knoevenagen* : từ anđehit thơm tổng hợp đieste không no (từ đó có thể tổng hợp axit không no). Thí dụ :

$$C_6H_5CH=O + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{piperiđin}} C_6H_5CH=C(COOC_2H_5)_2$$

• *Phản ứng Vittic* : Từ anđehit bất kì (hoặc xeton) và ylit photpho tổng hợp anken. Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_2CH=O + (C_6H_5)_3\overset{\delta+}{P}=\overset{\delta-}{C}HCH_3 \rightarrow CH_3[CH_2]_2CH=CHCH_3 + (C_6H_5)_3PO$$

b) Phản ứng thế tạo nên liên kết cacbon-nitơ *(phản ứng ngưng tụ với dẫn xuất của amoniac $R'-NH_2$)*

$$R-CH=O + H_2N-R' \longrightarrow R-CH=N-R' + H_2O$$

• *Ngưng tụ với hiđroxylamin NH_2-OH cho oxim* : Thí dụ :

$$CH_3-CH=O + H_2N-OH \longrightarrow \underset{\text{Axetanđoxim}}{CH_3-CH=NOH} + H_2O$$

Oxim có thể có đồng phân hình học (x. Bài đọc thêm số IIId).

• *Ngưng tụ với amin thơm sinh ra azometin.* Thí dụ :

$$\underset{\text{Benzanđehit}}{C_6H_5-CH=O} + \underset{\text{Anilin}}{H_2N-C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{Benzyliđenanilin}}{C_6H_5-CH=N-C_6H_5} + H_2O$$

Azometin cũng có đồng phân hình học. Azometin của amin dãy béo thường không bền.

• *Ngưng tụ với amin bậc hai sinh ra enamin.* Thí dụ :

$$\underset{\text{(phải có } H_\alpha)}{CH_3\overset{\alpha}{C}H_2CH=O} + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\text{Enamin}}{CH_3CH=CH\ddot{N}(CH_3)_2} + H_2O$$

Enamin dễ tác dụng với dẫn xuất halogen, sản phẩm sinh ra lại dễ bị thuỷ phân sinh ra andehit (hoặc xeton) đã được ankyl hoá ở C_α (x. thêm §XI–3).

• *Ngưng tụ với phenylhiđrazin sinh ra phenylhiđrazon*. Thí dụ :

$$CH_3-CH=O + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow CH_3-CH=N-NHC_6H_5 + H_2O$$

Axetandehit — Phenylhiđrazin — Axetandehit phenylhiđrazon

Phản ứng tạo thành phenylhiđrazon, đặc biệt là 2,4-đinitrophenylhiđrazon được dùng để nhận ra andehit (và xeton) vì 2,4-đinitrophenylhiđrazon là những chất có màu đỏ hoặc da cam và rất ít tan trong các dung môi thông thường.

Tương tự với phenylhiđrazin, andehit (và xeton) còn ngưng tụ được với nhiều dẫn xuất khác của NH_3 như $H_2NNHCONH_2$ (semicacbazit), $H_2NNHCOR$ (hiđrazit), v.v...

• *Ngưng tụ với amoniac*. Phản ứng này diễn ra phức tạp, vì sản phẩm ngưng tụ bình thường rất không bền, bị chuyển hóa thành sản phẩm bền.

Fomandehit tác dụng với amoniac sinh ra hexametylentetramin hay là urotropin :

$$6HCH=O + 4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

Urotropin

Urotropin tác dụng với axit nitric tạo thành một chất nổ mạnh là hexogen $C_3H_6N_6O_6$.

3. Các phản ứng khử và oxi hóa

a) Phản ứng khử

Tương tự anken, andehit có thể cộng hiđro khi có chất xúc tác kim loại (Ni, Pt...) tạo thành *ancol bậc một*. Thí dụ :

$$CH_3-CH=O + H_2 \xrightarrow[t^o]{xt} CH_3-CH_2-OH$$

Khác với anken, andehit có thể bị khử bởi $LiAlH_4$ (lithi nhôm hiđrua) cũng tạo thành *ancol bậc một*. Thí dụ :

$$CH_3CH=CH-CH=O + LiAlH_4 \longrightarrow CH_3CH=CH-CH\begin{matrix}OLi\\H\end{matrix} + AlH_3$$

$$CH_3CH=CH-CH\begin{matrix}OLi\\H\end{matrix} + HCl \xrightarrow{\text{nước}} CH_3CH=CH-CH_2OH + LiCl$$

Muốn khử andehit thành *hiđrocacbon* tương ứng, người ta dùng kẽm ở dạng hỗn hống kẽm (Zn-Hg) và axit clohiđric hoặc dùng hiđrazin H_2NNH_2 trong môi trường bazơ. Thí dụ :

$$CH_3[CH_2]_4CH=O \xrightarrow[HCl]{Zn-Hg} CH_3[CH_2]_4CH_3$$

Hexanal — Hexan

b) Phản ứng oxi hóa

Anđehit dễ bị oxi hóa thành axit cacboxylic tương ứng :

$$R-CH=O \xrightarrow{\text{chất oxi hoá}} R-COOH$$

Chất oxi hóa có thể là $KMnO_4$, $[Ag(NH_3)_2]^{(+)}$ (có trong thuốc thử Tolen), Cu^{2+}(tactrat) (có trong thuốc thử Felinh), $Cu(OH)_2$, v.v... Thí dụ :

$$CH_3CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]^{(+)} + 2OH^{(-)} \rightarrow CH_3COO^{(-)} + 3NH_3 + H_2O + 2Ag$$

Bạc kim loại sinh ra tạo thành một lớp mỏng trắng sáng (gương bạc). Vì vậy, phản ứng này được dùng để tráng bạc và để nhận biết nhóm anđehit.

Khi dùng chất oxi hóa là $Cu(OH)_2$ hoặc Cu^{2+}(tactrat), Cu^{2+} bị khử thành $Cu^{(+)}$ ở dạng kết tủa Cu_2O màu đỏ gạch, nên các phản ứng này cũng được dùng để nhận biết anđehit.

c) Phản ứng oxi hóa-khử giữa hai phân tử anđehit

• Các anđehit không có hiđro ở vị trí α như $C_6H_5-CH=O$, $HCH=O$, $(CH_3)_3C-CH=O$... khi gặp kiềm đậm đặc sẽ oxi hóa-khử lẫn nhau tạo thành axit ở dạng muối và ancol thơm tương ứng (gọi là phản ứng Cannizaro). Thí dụ :

$$\underset{\text{Anđehit benzoic}}{C_6H_5-CH=O} + C_6H_5-CH=O \xrightarrow{HO^{(-)}} \underset{\text{Anion benzoat}}{C_6H_5-COO^{(-)}} + \underset{\text{Ancol benzylic}}{C_6H_5CH_2OH}$$

$$\underset{\text{Fomanđehit}}{H-CH=O} + H-CH=O \xrightarrow{HO^{(-)}} \underset{\text{Anion fomat}}{HCOO^{(-)}} + \underset{\text{Ancol metylic}}{CH_3OH}$$

$$H-CH=O + C_6H_5-CH=O \xrightarrow{HO^{(-)}} HCOO^{(-)} + C_6H_5CH_2OH$$

• Các anđehit khác, không tham gia phản ứng Cannizaro được, có thể oxi hóa-khử lẫn nhau tạo thành este khi có chất xúc tác nhôm ancolat (đó là phản ứng Tisenco). Thí dụ :

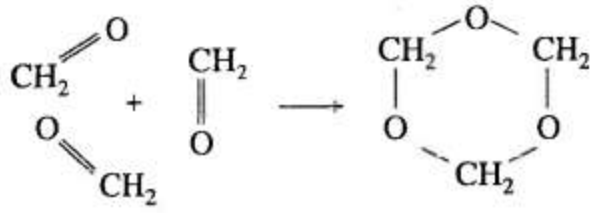
$$\underset{\text{Axetanđehit}}{CH_3-CH=O} + CH_3-CH=O \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} \underset{\text{Etyl axetat}}{CH_3-COOC_2H_5}$$

4. Phản ứng của các anđehit đơn giản tạo thành polime

a) Phản ứng trùng hợp fomanđehit và axetanđehit : Phản ứng này(*) chỉ xảy ra đối với một vài anđehit không vòng đầu dãy đồng đẳng.

(*) Những phản ứng trùng hợp 2÷10 phân tử thường được gọi là *oligome hoá* (thay cho *polime hoá*), sản phẩm thu được $(A)_n$ chỉ gồm $n = 2 \div 10$ mắt xích được gọi là *oligome* (thay cho *polime*), bao gồm dime ($n = 2$), trime ($n = 3$), tetrame ($n = 4$), v.v...

• **Fomanđehit** ở trạng thái khí có thể tự trùng hợp thành trime (trime hóa) ở dạng vòng gọi là *trioximetylen* :



Fomanđehit Trioximetylen (t_{nc} = 62°C)

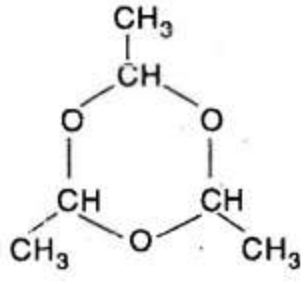
Ở trạng thái dung dịch 37 – 40% (fomalin) fomanđehit cũng tự trùng hợp tạo thành polime mạch hở dưới dạng kết tủa trắng, gọi là *polioximetylen* hay *parafom* :

$$nCH_2{=}O \xrightarrow{H_2O} \text{-}(CH_2O)\text{-}_n \text{ hay } HO\text{-}(CH_2-O)\text{-}_n-H \quad n = 10 \div 100$$

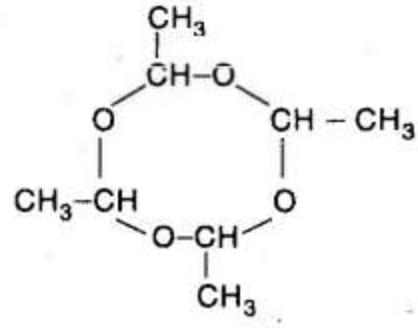
Khi đun nóng, nhất là khi có mặt axit, parafom bị giải trùng hợp thành fomanđehit $\text{-}(CH_2O)\text{-}_n \xrightarrow{t^o} nCH_2{=}O$.

Dưới tác dụng của BF_3, fomanđehit trùng hợp thành *polifomanđehit* có $n \approx 5.000$, t_{nc} 175–180°C.

• **Axetanđehit** dễ trùng hợp ở nhiệt độ phòng khi có vài giọt axit tạo thành trime mạch vòng $\text{-}CH(CH_3)-O\text{-}_3$ gọi là *paranđehit* sôi ở 124°C. Nếu thực hiện trùng hợp ở nhiệt độ thấp (< 0°C) sẽ thu được tetrame $\text{-}CH(CH_3)-O\text{-}_4$ gọi là *metanđehit* dùng làm chất đốt rắn (gọi là "cồn khô").



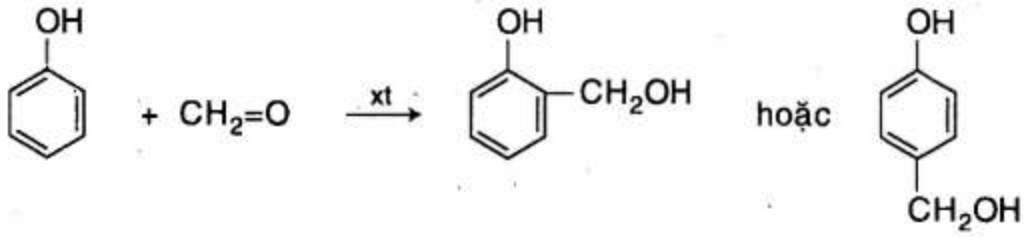
Paranđehit



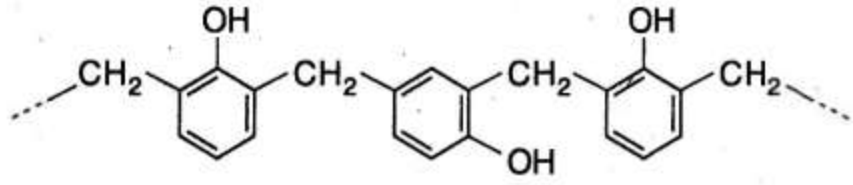
Metanđehit

Khi đun nóng với dung dịch H_2SO_4 cả hai sản phẩm đó đều *giải trùng hợp* thành axetanđehit.

b) Phản ứng của fomanđehit với phenol : Phản ứng này xảy ra khi có chất xúc tác bazơ hoặc axit, thoạt tiên theo kiểu phản ứng thế vào vòng benzen tạo ra ancol *o*-hiđroxibenzylic và đồng phân *para*.



Sau đó các ancol này tác dụng với nhau cũng theo kiểu phản ứng thế nối tiếp vào vòng benzen gọi là *trùng ngưng* (x. Chương XIII) tạo thành polime có dạng như sau :



Ngoài ra, fomanđehit còn phản ứng được với anilin $C_6H_5NH_2$, với ure $O{=}C(NH_2)_2$... tạo thành các polime tương ứng.

BÀI TẬP

VII-5 So sánh nhiệt độ sôi của các chất trong mỗi dãy sau đây :

a) $CH_3[CH_2]_2CH{=}O$; $CH_3[CH_2]_2CH_2OH$; $CH_3[CH_2]_3CH_3$.

b) Benzanđehit ; ancol benzylic ; *p*-xilen.

VII-6 Viết các phương trình phản ứng xảy ra giữa propanal và các hóa chất sau đây :

a) H_2/Ni ;

b) $Zn(Hg)/HCl$;

c) $Ag(NH_3)_2^{(+)}$

d) $Cu(OH)_2$;

e) HCN ;

f) $NaHSO_3$;

g) NH_2OH ;

h) $C_6H_5CHO/HO^{(-)}$

i) C_6H_5MgBr rồi $H_3O^{(+)}$

VII-7 Hoàn thành các phương trình phản ứng bằng công thức cấu tạo :

a) $CH_3CH{=}O + H_2O \longrightarrow C_2H_6O_2$

b) $C_6H_5CH{=}O + C_6H_5NHNH_2 \xrightarrow{H^{(+)}} C_{13}H_{12}N_2$

c) $CH_3CH_2CH{=}O + CH_3CH_2CH{=}O \xrightarrow{HO^{(-)}} C_6H_{12}O_2$

d) $OCH[CH_2]_3CHO + H_2O \longrightarrow C_5H_{10}O_2$

VII-8 Hãy nhận biết các chất trong từng lọ riêng mất nhãn bằng phương pháp hóa học :

a) Fomalin và ancol metylic ;

b) Fomalin, dung dịch metylamin và ancol metylic ;

c) Benzanđehit, benzyl clorua, clorobenzen, stiren.

VII-9 Cho 5,2 gam một anđehit no **A** phản ứng hoàn toàn với $AgNO_3$ trong amoniac, sinh ra Ag. Lọc, rửa rồi hòa tan Ag trong HNO_3 đđ thu được 3,64 lít NO_2 (đo ở 27^oC và 740 mmHg). Nếu cho **A** tác dụng với hiđro ta được ancol **B** có mạch cacbon không phân nhánh. Xác định cấu tạo của **A** và **B**.

VII-10 **A**, **B** và **C** là ba hợp chất hữu cơ có phân tử khối khoảng 60 ± 2 *u*. Cho 0,29 gam **A** phản ứng với $AgNO_3$ trong amoniac thu được 1,08 gam Ag. **B** không tham gia phản ứng như trên, nhưng tác dụng được với $Cu(OH)_2$ cho dung dịch xanh đậm. **C** không tham gia cả hai phản ứng trên, nhưng khi cho natri (dư) vào 1,2 gam **C** thì thu được 224 ml hiđro (đktc). Xác định cấu tạo của **A**, **B**, **C**. Biết rằng **C** là hợp chất no có thể điều chế từ **A** chỉ bằng một phản ứng hóa học. So sánh nhiệt độ sôi của **A**, **B**, **C**. Giải thích.

§VII-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ ANĐEHIT

I. ỨNG DỤNG

1. Fomanđehit

Ứng dụng quan trọng nhất của fomanđehit là sản xuất polime (phenol-fomanđehit, ure-fomanđehit...). Fomanđehit cũng được dùng để tổng hợp phẩm nhuộm (fucsin, phẩm acriđin...), chất nổ (hexogen...), dược phẩm (urotropin...), v.v... Đặc biệt, nhờ khả năng làm đông tụ protein, fomanđehit được dùng để ngâm-bảo quản xác ướp động vật, thuộc da, tẩy uế, v.v...

2. Axetanđehit

Axetanđehit là chất trung gian để điều chế axit axetic, etyl axetat và nhiều hóa chất hữu cơ khác.

3. Benzanđehit

Người ta dùng benzanđehit để tổng hợp phẩm nhuộm và nhiều hóa chất hữu cơ khác nhau.

4-Hiđroxi-3-metoxibenzanđehit chính là vanilin (gọi tắt là vani) một hương liệu thực phẩm, ngoài ra còn dùng để tổng hợp dược phẩm.

Trong nhiều tinh dầu thảo mộc có những anđehit không no tạo nên mùi thơm cho các tinh dầu này, như *xinamanđehit* $C_6H_5CH=CHCH=O$ trong tinh dầu quế, *xitronelal* $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH=O$ trong các tinh dầu sả, chanh, v.v...

II. ĐIỀU CHẾ

Phương pháp chung điều chế anđehit là oxi hóa ancol bậc một tương ứng (x. §VI-2). Các anđehit cơ bản và quan trọng thường có phương pháp điều chế riêng trong công nghiệp.

1. Fomanđehit HCH=O

Có hai phương pháp sản xuất chủ yếu :

• Oxi hóa không hoàn toàn CH_4 bằng oxi không khí nhờ chất xúc tác (nitơ oxit hoặc hỗn hợp gồm nhôm photphat và đồng oxit) ở nhiệt độ cao :

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[500^oC]{xt} HCH=O + H_2O$$

• Oxi hóa metanol bằng oxi không khí nhờ chất xúc tác kim loại (Ag, Cu hoặc Pt) ở nhiệt độ cao :

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[580-700^oC]{xt} 2HCH=O + 2H_2O$$

2. Axetanđehit $CH_3CH=O$

Có hai phương pháp công nghiệp :

• Hiđrat hóa axetilen (áp dụng trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm) :

$$CH\equiv CH + HOH \xrightarrow[80^oC]{HgSO_4} CH_3-CH=O$$

Hiệu suất của quá trình công nghiệp đạt tới 95%.

• Oxi hóa etilen (lấy từ khí crackinh dầu mỏ) bằng oxi không khí nhờ hệ chất xúc tác $PdCl_2/CuCl_2$

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow[100^oC,30atm]{PdCl_2/CuCl_2} 2CH_3-CH=O$$

Đây là phương pháp công nghiệp hiện đại. Hiệu suất của quá trình sản xuất đạt tới 95%.

3. Benzanđehit $C_6H_5CH=O$

• Đi từ benzen, cacbon monoxit và hiđro clorua, có mặt $AlCl_3$ khan :

$$CO + HCl \longrightarrow H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

$$C_6H_6 + H{-}COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CH{=}O + HCl$$

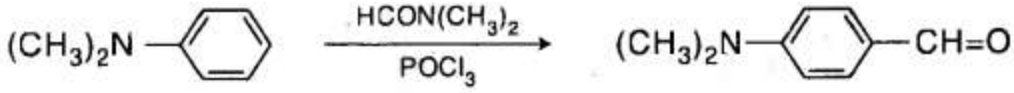
Benzen — Fomyl clorua (không bền) — Benzanđehit

• Đi từ toluen qua các giai đoạn clo hóa và thủy phân :

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{2Cl_2} C_6H_5{-}CHCl_2 \xrightarrow[-2NaCl-H_2O]{2NaOH} C_6H_5{-}CH{=}O$$

Toluen — Benzyliđen clorua — Benzanđehit

Benzanđehit có nhóm thế đẩy electron như *p*-OR, *p*-NR_2 được tổng hợp bằng phản ứng của ROC_6H_5, $R_2NC_6H_5$ với $HCON(CH_3)_2$ có mặt $POCl_3$. Thí dụ :



4. Xinamanđehit $C_6H_5CH{=}CHCH{=}O$

Xinamanđehit được điều chế bằng phản ứng ngưng tụ croton (croton hóa).

$$C_6H_5{-}CH{=}O + CH_3{-}CH{=}O \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} C_6H_5CH{=}CHCH{=}O$$

Benzanđehit — Axetanđehit — Xinamanđehit

BÀI TẬP

VII-11 Viết các phương trình phản ứng điều chế etanal từ mỗi hiđrocacbon sau đây : axetilen, etilen, etan, metan.

VII-12 **a)** Hoàn thành và cân bằng các phương trình phản ứng :

$$CH_3OH + O_2 \xrightarrow[xt]{t^o} HCH{=}O + \ldots$$

$$CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH{=}O + Cr^{3+} + \ldots$$

b) Oxi hóa một lượng metanol thành metanal và cho sản phẩm tan trong nước thì được 100ml dung dịch. Cho 10 ml dung dịch này vào $AgNO_3$ trong amoniac thì được 2,16 gam Ag.

Tính nồng độ % của dung dịch metanal và khối lượng metanol đã dùng. Biết rằng hiệu suất các quá trình là 100%, tỉ khối của dung dịch bằng 1.

VII-13 Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp các anđehit sau :

a) Propanal từ propin ;

b) 2,3-Đihiđroxipropanal từ propenal ;

c) Crotonanđehit từ etanol ;

d) *p*-Metoxibenzanđehit từ phenol.

§VII-4 XETON

I. ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC

Xeton là những hợp chất cacbonyl có chứa nhóm cacbonyl liên kết với hai nguyên tử cacbon R – CO – R'. Thí dụ :

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ $CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$

Theo **danh pháp thay thế**, tên của xeton được hình thành bằng cách thêm hậu tố *-on* vào tên của hiđrua nền (tính cả C của C=O) ; việc đánh số bắt đầu từ đầu nào gần nhóm C=O hơn. Thí dụ :

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$ Butan-2-on.

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ 3-Metylbutan-2-on

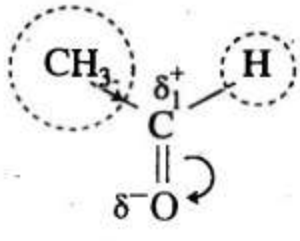
$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ But-3-en-2-on

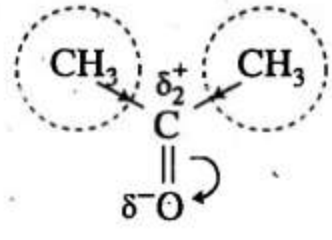
Theo **danh pháp loại chức**, người ta nêu tên của các nhóm R và R' theo trình tự bảng chữ cái, rồi đến từ *xeton*. Thí dụ : ba xeton vừa nêu ở trên có tên lần lượt là : etyl metyl xeton, isopropyl metyl xeton ; metyl vinyl xeton.

Tên thông thường của một số xeton được IUPAC lưu dùng :

$CH_3-CO-CH_3$ Axeton — $C_6H_5-CO-CH_3$ Axetophenon — $C_6H_5-CO-C_6H_5$ Benzophenon — $CH_2=C=O$ Xeten

Nhóm cacbonyl trong phân tử xeton có cấu trúc tương tự nhóm cacbonyl của anđehit. Tuy vậy, nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl trong phân tử xeton bị che chắn nhiều hơn và điện tích dương cũng bị giảm nhiều hơn bởi hai gốc hiđrocacbon :





$\delta_1^+ > \delta_2^+$

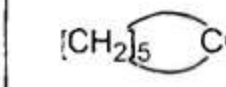
II. TÍNH CHẤT

1. Tính chất vật lí

Xeton có nhiệt độ sôi hơi cao hơn anđehit tương ứng.

Axeton (propan-2-on) là chất lỏng tan vô hạn trong nước, các xeton cao hơn chỉ tan có hạn hoặc không tan (x. Bảng VII-2).

Bảng VII-2 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ XETON

Công thức	Tên	t_{nc}, °C	t_s, °C	Độ tan, g/100g H_2O
$CH_3–CO–CO_3$	Axeton	–95	57	∞
$CH_3–CO–CH_2CH_3$	Butan-2-on	–86	80	36
	Xiclohexanon	–45	155	2,4
$C_6H_5–CO–CH_3$	Axetophenon	20	202	~0

Phổ hồng ngoại của xeton tương tự của anđehit. Thí dụ dao động hóa trị nhóm cacbonyl của CH_3COCH_3 là 1710cm^{-1}.

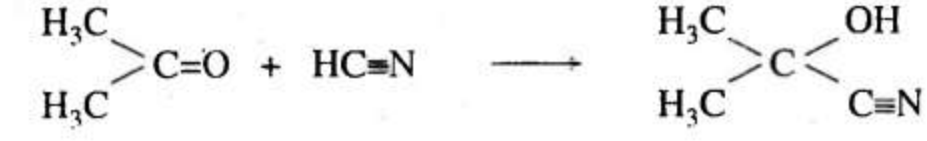
Trên phổ cộng hưởng từ proton, các proton của nhóm $CH_3–CO–$ cho tín hiệu ở 2 ÷ 3 ppm.

2. Tính chất hóa học

Nhờ có nhóm C=O như anđehit, xeton có một số tính chất hóa học tương tự anđehit (các phản ứng cộng vào nhóm C=O, và thế nguyên tử oxi của C=O...). Tuy vậy, khả năng phản ứng của xeton kém anđehit. Bên cạnh đó, xeton khó bị oxi hóa vì không có nguyên tử hiđro nối với nhóm C=O.

a) Phản ứng cộng tác nhân nucleophin

• *Hiđro xianua* và *natri hiđrosunfit* :



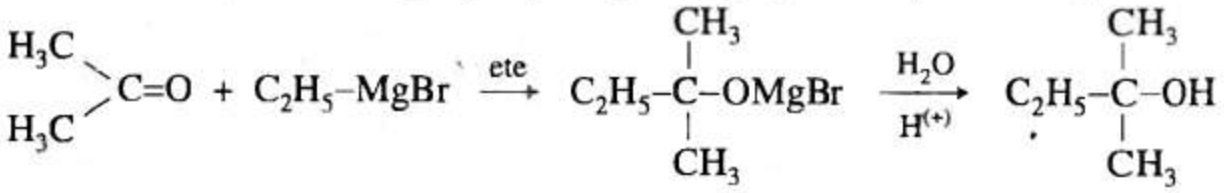
Xianohiđrin

Hợp chất cộng bisunfit

Khả năng phản ứng của một số xeton so với axetanđehit như sau :

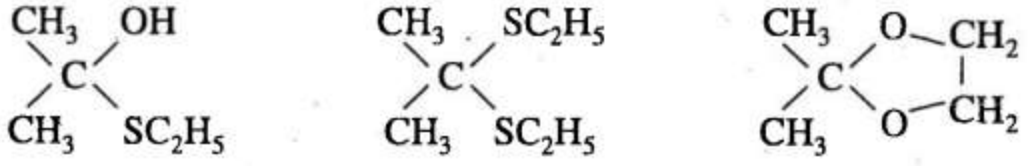
$$CH_3–CH=O > (CH_3)_2C=O > (iso\text{-}C_3H_7)_2C=O > (tert\text{-}C_4H_9)_2C=O$$

• *Hợp chất cơ magie* : Phản ứng này được dùng để tổng hợp ancol bậc ba. Thí dụ :



Axeton Etylmagie bromua 2-Metylbutan-2-ol

• *Nước* và *monoancol* (thí dụ C_2H_5OH) không phản ứng với xeton như với anđehit. Song các thioancol như C_2H_5SH và etylen glicol lại có phản ứng sinh ra các sản phẩm tương tự trường hợp anđehit. Thí dụ :

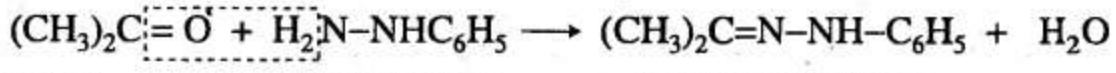


Phản ứng với etylen glicol được dùng để bảo vệ nhóm C=O của xeton (và cả anđehit).

b) Phản ứng thế nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl

Nhóm cacbonyl của xeton nói chung không tham gia phản ứng thế nguyên tử oxi tạo thành liên kết cacbon-cacbon* (trừ trường hợp axeton và một số metylxeton khác) song có thể tác dụng với các dẫn xuất của amoniac tương tự anđehit. Thí dụ :

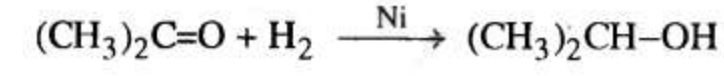
Axeton Hiđroxylamin Axeton oxim (Axetoxim)



Axeton Phenylhiđrazin Axeton phenylhiđrazon

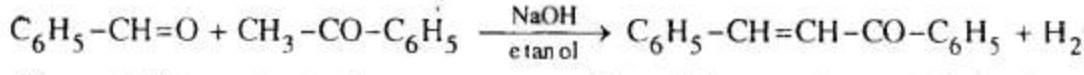
c) Các phản ứng khử và oxi hóa

• Tương tự anđehit, xeton có thể bị khử bởi H_2/Ni..., hoặc $LiAlH_4$ (tạo thành ancol bậc hai) và Zn(Hg)/HCl hoặc H_2NNH_2/kiềm (tạo thành hiđrocacbon). Thí dụ :



---

* Các xeton công thức chung CH_3–CO–R có thể tham gia phản ứng theo kiểu croton hoá với anđehit. Thí dụ :



Benzanđehit Axetophenon Benzyliđenaxetophenon (chancon)

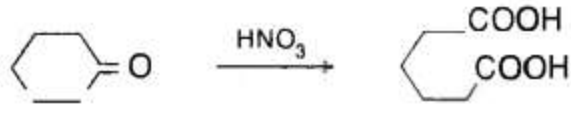
$$C_6H_5-CO-CH_3 \xrightarrow[t^o]{Zn(Hg)/HCl} C_6H_5CH_2CH_3$$

$$C_6H_5-CO-CH_3 \xrightarrow[2)H_3O^{(+)}]{1)LiAlH_4} C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow[t^o]{NH_2NH_2/HO^{(-)}} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

• Khác với anđehit, xeton không bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa yếu, như $AgNO_3/NH_3$, $Cu(OH)_2$, v.v... Nếu đun nóng xeton với các chất oxi hóa mạnh như HNO_3 hoặc $K_2Cr_2O_7$ với H_2SO_4,... xeton bị cắt mạch ở liên kết $-CO-\underset{|}{\overset{|}{C}}-$ tạo thành một hỗn hợp axit cacboxylic. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{HNO_3} CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3COOH$$



d) Phản ứng ở gốc hiđrocacbon

• *Gốc hiđrocacbon no :* nguyên tử hiđro ở vị trí α đối với nhóm $\geq C=O$ trong phân tử xeton (anđehit cũng vậy) dễ bị thế bởi clo, brom hoặc iot. Thí dụ :

$$CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-Br + HBr$$

Axeton — Bromoaxeton

Trong trường hợp dùng dư halogen và thực hiện phản ứng trong môi trường kiềm, các hợp chất cacbonyl kiểu CH_3-CO-R (R : hiđro, ankyl, aryl, ...) có phản ứng cho ta dẫn xuất trihalogen CX_3-CO-R, dẫn xuất này bị kiềm phân cắt ngay thành CHX_3 và RCOONa. Thí dụ : cho iot và NaOH tác dụng với axeton :

$$CH_3-CO-CH_3 + 3I_2 + 3NaOH \longrightarrow CH_3-CO-CI_3 + 3NaI + 3H_2O$$

$$CH_3-CO-CI_3 + NaOH \longrightarrow \underset{\text{màu vàng}}{CHI_3\downarrow} + CH_3COONa$$

Phản ứng này được gọi là *phản ứng iođofom* dùng để nhận biết nhóm CH_3CO- trong phân tử xeton hoặc anđehit hoặc nhóm $CH_3-CHOH-$ trong phân tử ancol (vì trong điều kiện của phản ứng iođofom, nhóm $CH_3-CHOH-$ bị oxi hóa thành CH_3-CO-). Ngoài ra, phản ứng này còn được dùng để điều chế CHI_3, $CHBr_3$ và $CHCl_3$ từ axeton hoặc từ etanol.

Nguyên tử H_α của xeton còn tham gia phản ứng với fomanđehit và amin bậc hai tạo thành β-aminoxeton (gọi là bazơ Mannic). Thí dụ :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HCH{=}O + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2N(CH_3)_2 + H_2O$$

• *Gốc hiđrocacbon không no :* liên kết kép ở gốc hiđrocacbon không no trong phân tử xeton (anđehit cũng vậy) có thể tham gia các phản ứng cộng (H_2, Br_2 và cộng đóng vòng Đinxơ – Anđơ...).

Đáng chú ý là các xeton α, β-không no RCH=CHCOR' có khuynh hướng cộng nucleophin-1,4 rõ rệt hơn anđehit không no. Thí dụ :

$$C_6H_5CH{=}CH-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}{=}O \xrightarrow[CH_3COOH]{KCN} C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}{=}O$$

$$CH_2{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}O \xrightarrow[C_2H_5OH]{(C_2H_5)_2NH} \underset{\underset{N(C_2H_5)_2}{|}}{CH_2}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}O$$

$$C_6H_5CH{=}CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}O \xrightarrow[2)H_3O^{(+)}]{1)C_2H_5MgCl} C_6H_5\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}O$$

Trong các phản ứng cộng-1,4 nêu trên đều sinh ra enol trung gian.

• *Gốc hiđrocacbon thơm :* vòng benzen trong phân tử xeton thơm (anđehit thơm cũng vậy) có thể tham gia phản ứng thế. Ta biết rằng nhóm $\rangle C{=}O$ làm cho phản ứng trở nên khó khăn hơn so với benzen, và định hướng *meta*.

III. ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ AXETON

1. Ứng dụng

Nhờ khả năng hòa tan tốt được nhiều chất hữu cơ khác nhau kể cả các polime như xenlulozơ trinitrat... một lượng lớn axeton được dùng làm dung môi trong sản xuất tơ nhân tạo, thuốc súng không khói, v.v...

Axeton còn là nguyên liệu rất giá trị để tổng hợp nhiều chất hữu cơ quan trọng như clorofom, iođofom, sunfonal (thuốc an thần), ionon (chất thơm), metyl metacrilat (monome để sản xuất thủy tinh hữu cơ), v.v....

2. Điều chế

Phương pháp chung điều chế xeton là oxi hóa ancol bậc hai (x. §VI-2).

Để điều chế axeton, ngoài các phương pháp oxi hóa propan-2-ol và hiđrat hoá propin, có thể oxi hóa cumen (thu được axeton cùng với phenol, x. §VI-4), nhiệt phân axit axetic (chất xúc tác ThO_2) hoặc canxi axetat. Thí dụ :

$$2CH_3COOH \xrightarrow[t^o]{xt} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{t^o} CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

BÀI TẬP

VII-14 Viết công thức cấu tạo và nêu 2 tên gọi khác nhau cho mỗi xeton có công thức phân tử sau đây :

a) $C_5H_{10}O$; b) C_5H_8O ; c) $C_9H_{10}O$ (có vòng thơm).

VII-15 Viết phương trình phản ứng xảy ra giữa axeton và hiđroxylamin. Nêu cơ chế phản ứng và so sánh khả năng phản ứng của các chất trong dãy : $(CH_3)_2CO$; $(CF_3)_2CO$; $CH_3-CO-CF_3$; $(CH_3)_2CH-CO-CH(CH_3)_2$.

VII-16 Cho 4 chất : axeton ; axetanđehit, propionanđehit và ancol isopropylic.

a) Hãy phân biệt các chất đó bằng phương pháp hóa học,

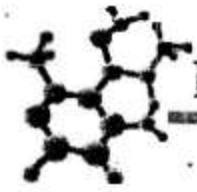
b) Làm thế nào điều chế được axeton từ mỗi chất còn lại ?

VII-17 Trong tuyến thơm của con hươu đực có hợp chất **M** ($C_{16}H_{30}O$) dùng làm hương liệu. Oxi hoá **M** bằng HNO_3 nóng sinh ra hỗn hợp điaxit, trong đó có $HOOC[CH_2]_{11}CH(CH_3)CH_2COOH$ và $HOOC[CH_2]_{12}CH(CH_3)COOH$. Khử **M** bằng hỗn hống kẽm trong axit clohiđric thu được metylxiclopentađecan ($C_{16}H_{32}$).

Hãy xác định cấu tạo của **M**.

VII-18 a) Từ các ancol chứa không quá 3C hãy tổng hợp isobutyl metyl xeton.

b) Từ benzen và các hoá chất mạch hở hãy tổng hợp *trans*-4-benzoyl-5-phenylxiclohex-1-en.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIIa

LẬP QUY TRÌNH GIẢI BÀI TỔNG HỢP HỮU CƠ NHIỀU GIAI ĐOẠN

Tổng hợp hữu cơ (THHC) là một nhiệm vụ lớn của hoá học hữu cơ, vì một mặt nó tạo được những hợp chất quan trọng cho công nghiệp hoá học và dược học, mặt khác nó trang bị và củng cố những lí thuyết cơ bản về phản ứng hữu cơ. Muốn tổng hợp thành công một hợp chất hữu cơ phải nắm vững phản ứng của các chức khác nhau, vận dụng chúng vào một quá trình nhiều giai đoạn để tạo ra sản phẩm mong muốn với hiệu suất cao.

Thường thường người ta thực hiện các bước sau đây trong quy trình giải bài THHC nhiều giai đoạn :

1. Viết công thức cấu tạo của chất đầu và sản phẩm cần tổng hợp.

2. Xác định nhóm chức và cấu tạo nói chung của chất cần tổng hợp, có liên hệ so sánh với chất đầu.

3. Tìm các phương pháp khác nhau có thể dùng để tổng hợp trực tiếp sản phẩm. Chọn phương pháp hợp lí, tương đối ít giai đoạn, cho hiệu suất cao,... mà đi từ các chất trung gian gần gũi với chất đầu.

4. Thực hiện quy trình tương tự đối với từng chất trung gian, cho tới khi tiếp cận chất đầu.

5. Viết đầy đủ sơ đồ các phản ứng.

Thí dụ : Hãy tổng hợp butan-2-on xuất phát từ etilen, các chất vô cơ và dung môi cần thiết.

Lời giải :

1. Công thức cấu tạo chất đầu và sản phẩm :

$$CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

2. Nhận xét về sản phẩm : Nhóm chức cần tổng hợp là xeton. Mạch cacbon của sản phẩm không nhánh và tăng gấp đôi chất đầu.

3. Các cách tổng hợp trực tiếp butan-2-on :

• Oxi hoá butan-2-ol (chất dễ kiếm, phản ứng dễ thực hiện nhờ $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$).

• Hợp nước vào but-1-in (có thể điều chế được).

• Thuỷ phân 2,2-điclorobutan (chất khó điều chế, nếu không đi từ butan-2-on hoặc but-1-in).

....

Giả sử chọn cách thứ nhất : oxi hoá butan-2-ol.

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

4. Tổng hợp chất trung gian butan-2-ol. Đây là một ancol bậc hai, có thể tổng hợp dễ dàng từ hai chất đầu cùng chứa 2C như etilen là CH_3CH_2MgBr và $CH_3CH{=}O$:

$$CH_3CH_2MgBr + CH_3CH=O \rightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}HCH_3 \xrightarrow[H^{(+)}]{H_2O} CH_3CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

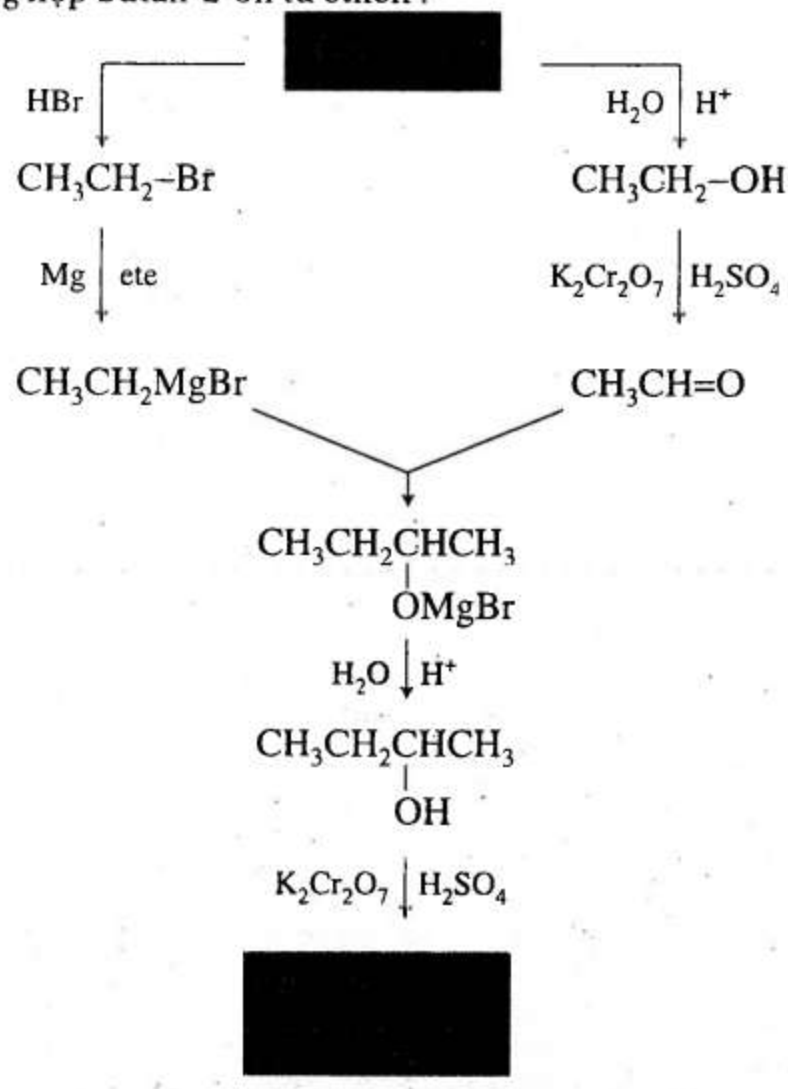
Etylmagie bromua được điều chế từ etilen theo sơ đồ :

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2MgBr$$

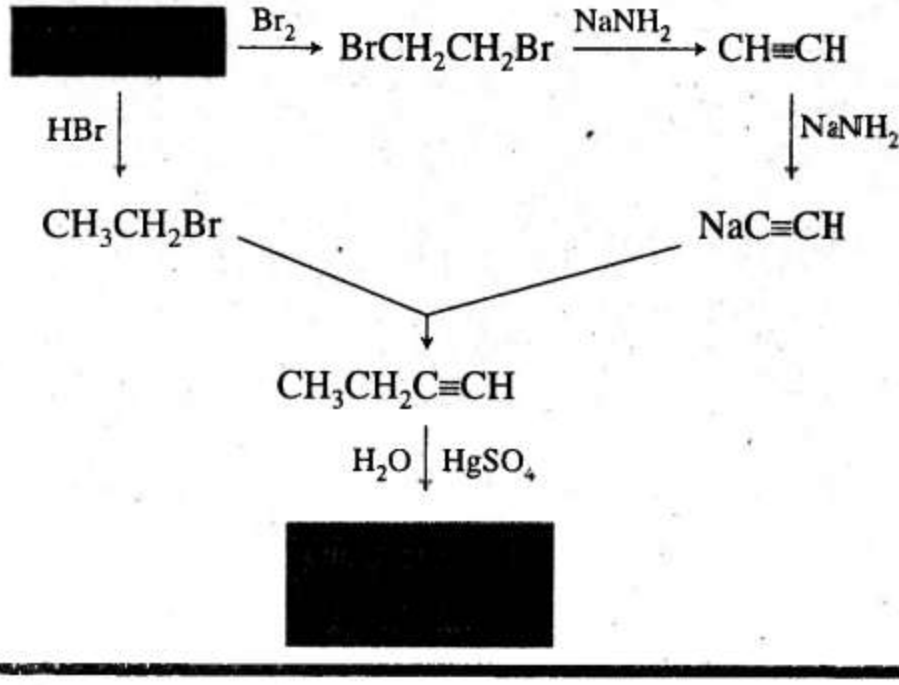
Etanal được điều chế từ etilen theo sơ đồ :

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3CH=O$$

5. Sơ đồ tổng hợp butan-2-on từ etilen :



Cũng có thể chọn cách thứ hai : Cộng nước vào but-1-in. Khi ấy ta có sơ đồ :



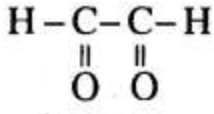
§VII-5 HỢP CHẤT ĐICACBONYL. QUINON

Hợp chất đicacbonyl có thể là những đianđehit hoặc đixeton hoặc phân tử chứa đồng thời một nhóm chức anđehit và một nhóm chức xeton. Hai nhóm cacbonyl trong phân tử có thể ở vị trí 1,2 (liên kết trực tiếp với nhau) hoặc 1,3 hoặc xa hơn nữa.

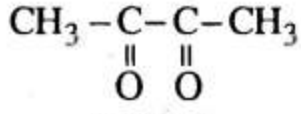
Quinon là hợp chất đicacbonyl không no đặc biệt.

I. HỢP CHẤT 1,2-ĐICACBONYL

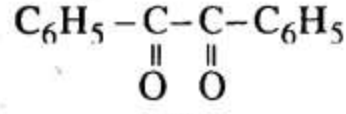
Một số hợp chất 1,2-đicacbonyl quan trọng có công thức và tên gọi như sau :



Glioxal
(Etanđial)



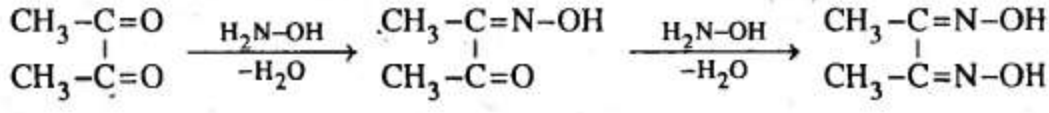
Biaxetyl
(Đimetyl đixeton hoặc butan-2,3-đion)



Benzil
(Điphenyl đixeton)

Do ảnh hưởng qua lại giữa hai nhóm cacbonyl, các hợp chất 1,2-đicacbonyl có khả năng phản ứng rất cao, đặc biệt là glioxal.

• Các hợp chất 1,2-đicacbonyl tham gia các phản ứng của monoanđehit và monoxeton như các phản ứng cộng (HCN, HSO_3Na...), phản ứng thế nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl ($H_2N–OH$, $H_2N–NHC_6H_5$...). Những phản ứng đó có thể xảy ra ở một hoặc cả hai nhóm cacbonyl. Thí dụ :

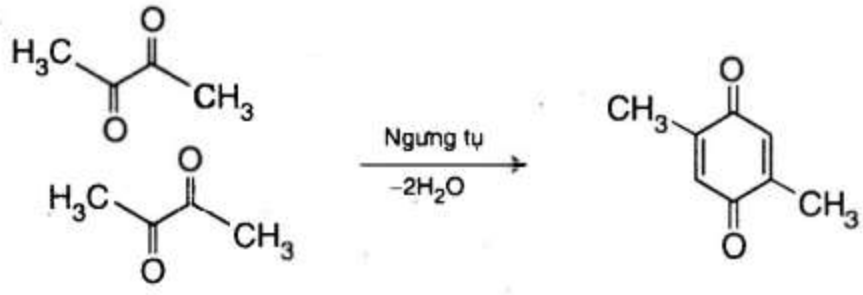


Đimetylglioxal

Đimetylglioxim

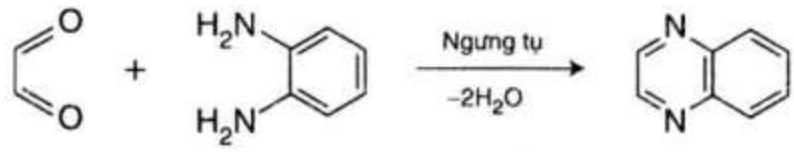
Đimetylglioxim được dùng trong phân tích ion Ni^{2+} vì nó tạo phức màu hồng với ion này.

• Các hợp chất 1,2-đicacbonyl có thể đóng vòng nhờ phản ứng ngưng tụ croton hoặc phản ứng ngưng tụ với 1,2-điamin. Thí dụ :



Biaxetyl

2,5-Đimetylbenzoquinon



Glioxal *o*-Phenylendiamin Quinoxalin

II. HỢP CHẤT 1,3-ĐICACBONYL

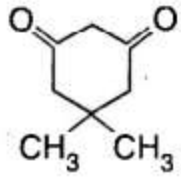
Một số hợp chất 1,3-đicacbonyl quan trọng có công thức và tên gọi như sau :

$O=CH-CH_2-CH=O$

Malonanđehit (Propanđial)

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Axetylaxeton (Pentan-2,4-đion)



Đimeđon
(5,5-Đimetylxiclohexan-1,3-đion)

Chất tiêu biểu và quan trọng nhất là axetylaxeton có các tính chất sau :

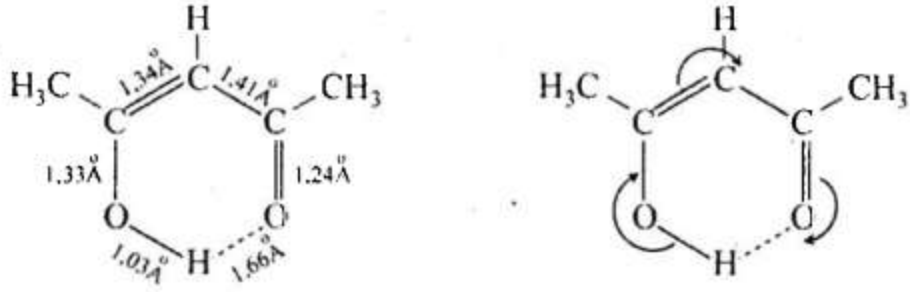
• *Tính axit* : Nguyên tử H của nhóm CH_2 chịu ảnh hưởng hút electron của hai nhóm C=O nên có tính linh động rất cao, biểu hiện ở $pK_a = 9$, trong khi đó pK_a của axeton bằng 20.

• *Khả năng tồn tại ở hai dạng cân bằng là dạng xeto và dạng enol :*

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad K = 4$$

Pentan-2,4-đion (20%) (Dạng xeto) 4-Hiđroxi-pent-3-en-2-on (80%) (Dạng enol)

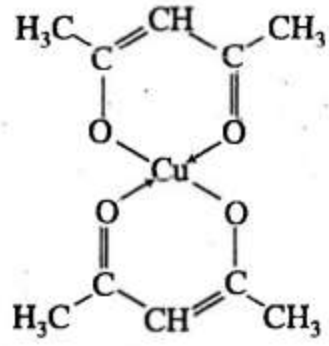
Dạng enol là dạng bền vì có liên kết hiđro nội phân tử và sự liên hợp vòng kín :



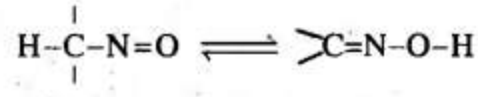
Hiện tượng tồn tại hai dạng cân bằng như trên được gọi là *tautome hóa* xeto-enol.

Hàm lượng dạng enol phụ thuộc vào cấu trúc phân tử hợp chất cacbonyl (CH_3–$COCH_2COOC_2H_5$: 7,5% ; CH_3–CO–CH_3 : $2,5.10^{-4}$%) và phụ thuộc dung môi ($CH_3COCH_2COCH_3$ trong nước có 15% dạng enol, trong hexan 92%).

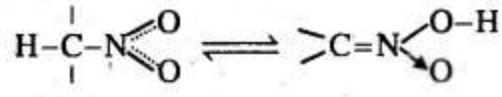
Dạng enol của axetylaxeton có thể tạo phức với các ion kim loại như Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, v.v... Thí dụ :



Ngoài hiện tượng tautome xeto-enol, còn các trường hợp tautome khác như tautome nitroso-oxim, tautome nitro-axi...

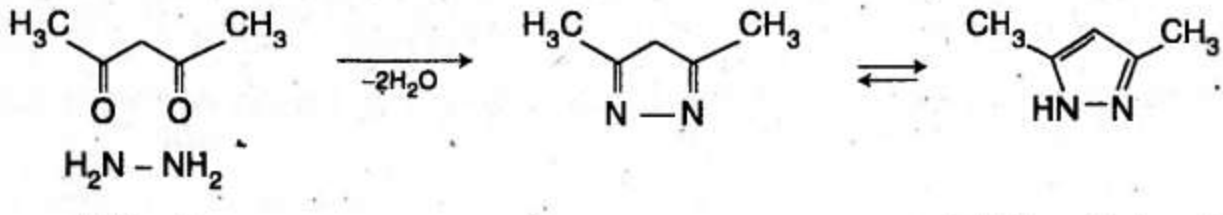


Dạng nitroso Dạng oxim



Dạng nitro Dạng axi

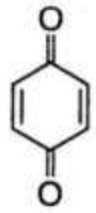
• *Khả năng ngưng tụ với hiđrazin, ure, thioure tạo thành dị vòng.* Thí dụ :



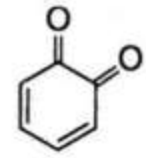
Hiđrazin 3,5-Đimetylpirazole

III. QUINON

Quinon là những đixeton mạch vòng sáu cạnh không no liên hợp. Nếu hai nhóm cacbonyl ở vị trí 1,4 ta có *p*-benzoquinon ; nếu ở vị trí 1,2 ta có *o*-benzoquinon.

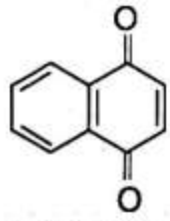


p-Benzoquinon
(1,4-Benzoquinon)

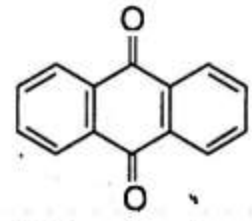


o-Benzoquinon
(1,2-Benzoquinon)

Ngoài các benzoquinon, còn có các quinon khác. Thí dụ :



1,4-Naphtoquinon

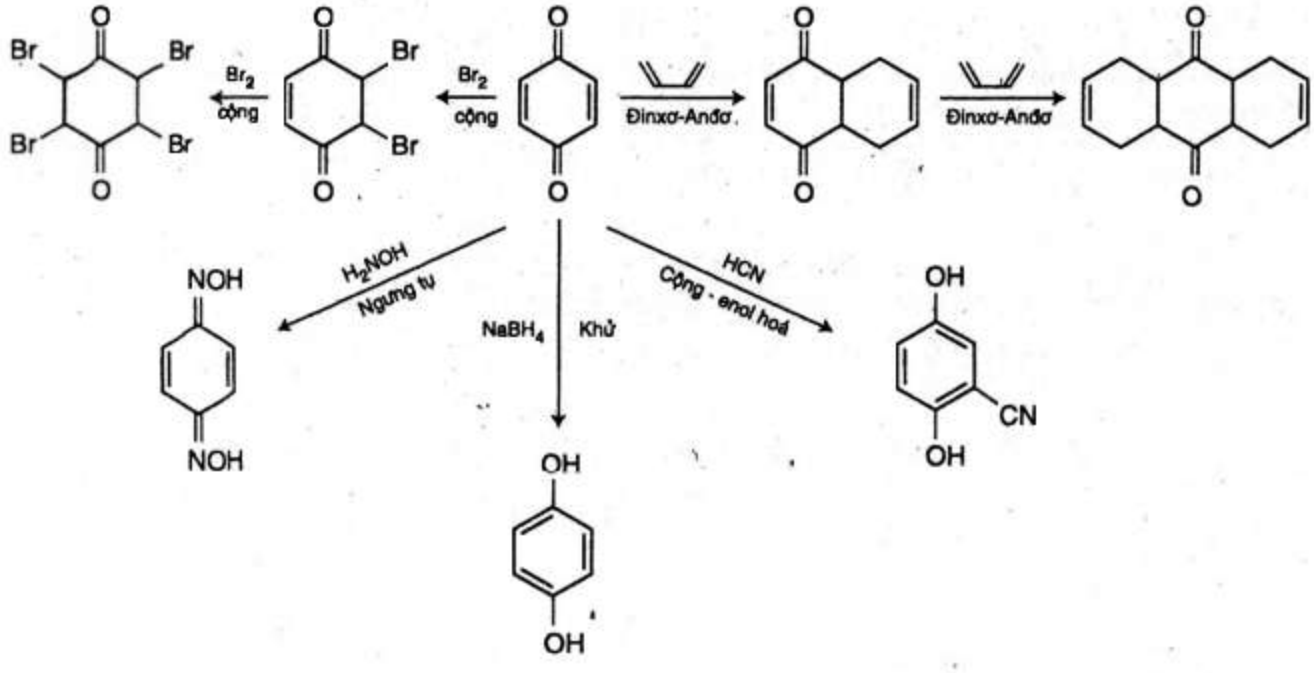


9,10-Antraquinon

Vitamin K (chất dầu màu vàng, có tác dụng cầm máu) và nhiều chất màu thiên nhiên (equinocrom, alizarin...) là những dẫn xuất của 1,4-naphtoquinon hoặc 9,10-antraquinon.

Hệ thống có các nối đôi liên hợp trong phân tử quinon được gọi là *nhóm quinoit*. Các hợp chất hữu cơ có nhóm quinoit thường là có màu, nên ta gọi quinoit là một nhóm mang màu.

p-Benzoquinon tham gia các phản ứng đặc trưng của nhóm C=O, nhóm C=C và phản ứng của hệ C=C–C=O. Thí dụ :



BÀI TẬP

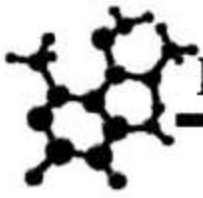
VII-19 Viết công thức cấu tạo của các hợp chất đicacbonyl có mạch cacbon C–C–C–C–C. Những hợp chất nào trong số đó có dạng enol chiếm tỉ lệ đáng kể ? Giải thích.

VII-20 Trong kĩ thuật phim ảnh người ta thực hiện chuỗi phản ứng sau :

Hiđroquinon hay là Benzen-1,4-điol $\underset{H_2O}{\overset{HO^{(-)}}{\rightleftharpoons}}$ Monoanion của hiđroquinon $\underset{H_2O}{\overset{HO^{(-)}}{\rightleftharpoons}}$ Đianion của hiđroquinon $\overset{Ag^{(+)}}{\rightleftharpoons}$

$\overset{Ag^{(+)}}{\rightleftharpoons}$ *p*-Benzoquinon

Dùng công thức cấu tạo viết các phương trình phản ứng.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIIb

TECPEN

1. Khái niệm về tecpen

Tecpen theo nghĩa hẹp là tên gọi một nhóm hiđrocacbon không no thường gặp trong giới thực vật, nhất là trong tinh dầu thảo mộc, như các tinh dầu chanh, cam, xả, hoa hồng, thông, v.v... Những hiđrocacbon này có công thức chung $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$).

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen, bao gồm ancol, anđehit, xeton, axit, este... được gọi là *tecpenoit*.

Tecpenoit cũng rất phổ biến trong các loại tinh dầu thảo mộc và thường là những chất quan trọng hơn tecpen-hiđrocacbon.

Trong thực tế người ta thường gọi chung tecpen thực thụ (hiđrocacbon) và tecpenoit (dẫn xuất chứa oxi của tecpen) là tecpen.

Tecpen được phân loại theo giá trị của *n* như sau :

n	Loại tecpen
2	Monotecpen (Hợp chất C_{10})
3	Sesquitecpen (Hợp chất C_{15})
4	Đitecpen (Hợp chất C_{20})
6	Tritecpen (Hợp chất C_{30})
8	Tetratecpen (Hợp chất C_{40})

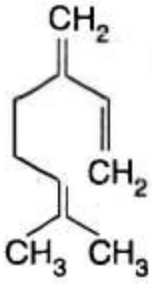
Cao su thiên nhiên được coi là politecpen cao phân tử.

2. Monotecpen

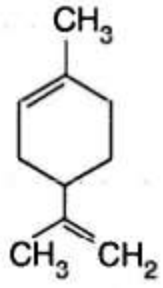
Monotecpen có thể có cấu trúc mạch hở hoặc mạch vòng (đơn vòng và đa vòng). Chúng là những chất lỏng hoặc rắn, có mùi thơm đặc trưng. Monotecpen tham gia các phản ứng của nhóm chức (nếu có) và phản ứng của gốc hiđrocacbon không no, và có thể điều chế bằng phương pháp tổng hợp.

Một số monotecpen được dùng làm dược phẩm (mentol, campho, ...), pha chế nước hoa, tổng hợp hóa chất, v.v... Sau đây là một số tecpen quan trọng gặp trong thiên nhiên :

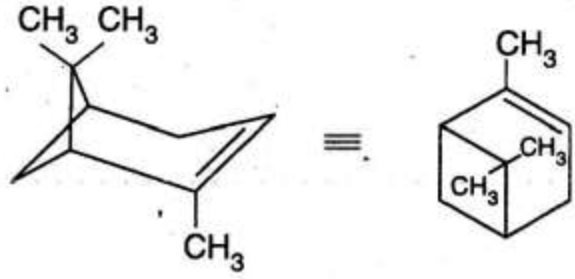
a) Tecpen-hiđrocacbon



Miaxen
(trong tinh dầu cây nguyệt quế)

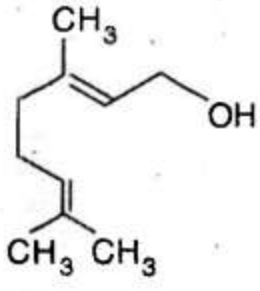


Limonen
(trong tinh dầu cam, chanh, thông)

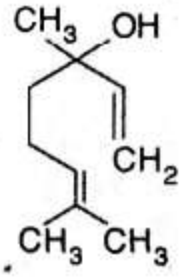


α- Pinen
(thành phần chính của tinh dầu thông)

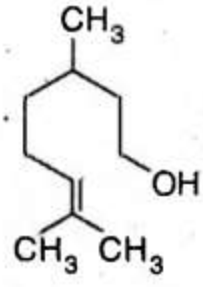
b) Tecpen-ancol



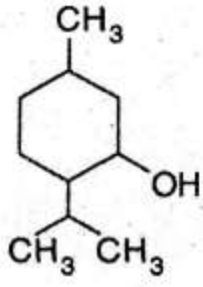
Geraniol
(trong tinh dầu hoa hồng, sả ...)



Linalool
(trong tinh dầu cam, hoa hồng ...)

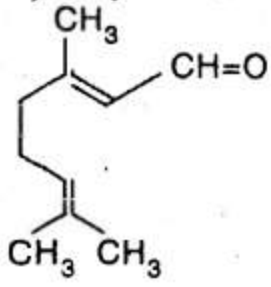


Xitronelol
(trong tinh dầu sả, hoa hồng)

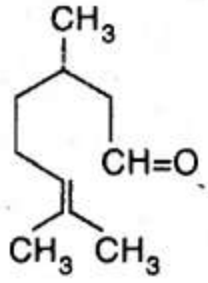


Mentol
(trong tinh dầu bạc hà)

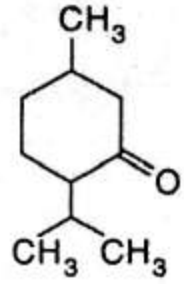
c) Tecpen-anđehit và xeton



Geranial
(trong tinh dầu sả, chanh, màng tang ...)



Xitronelal
(trong tinh dầu sả)



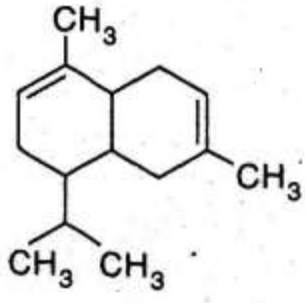
Menton
(trong tinh dầu bạc hà ...)

Campho (Long não)

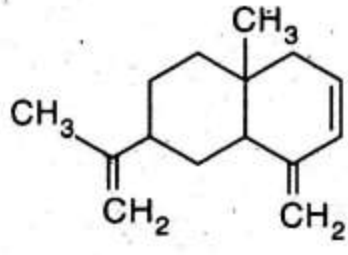
3. Các loại tecpen khác

a) Sesquitecpen

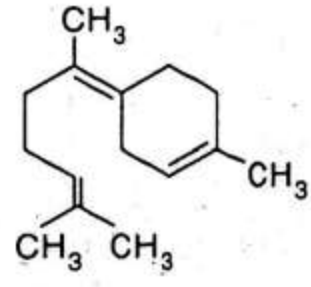
Sesquitecpen cũng có thể có cấu trúc mạch vòng hoặc mạch hở. Thí dụ :



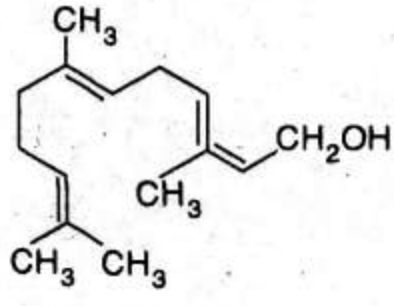
α-Cađinen



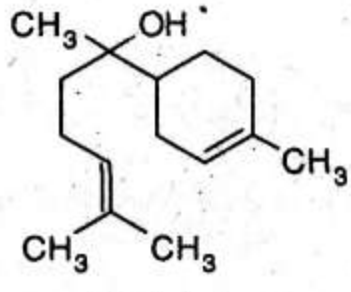
β-Selinen



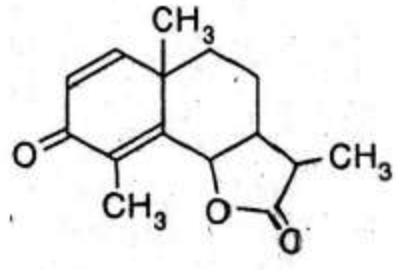
Bisabolen



Fanesol



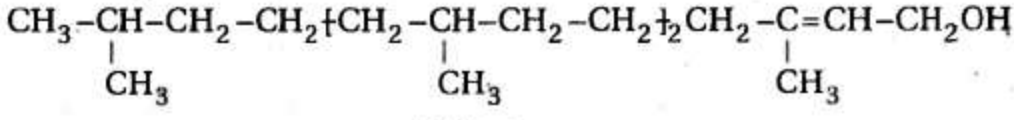
Bisabolol



Xantonin

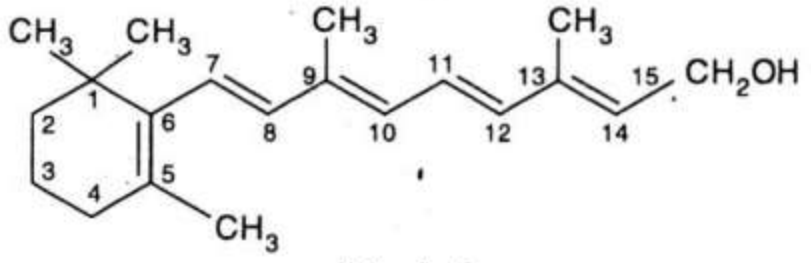
b) Đitecpen

Tiêu biểu cho các đitecpen mạch hở là *phitol*, có trong thành phần phân tử clorophin dưới dạng este.



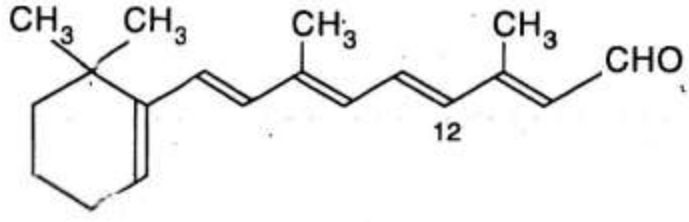
Phitol

Đitecpen quan trọng nhất là *retinol* hay là *vitamin A*, có trong dầu cá, lòng đỏ trứng, v.v...

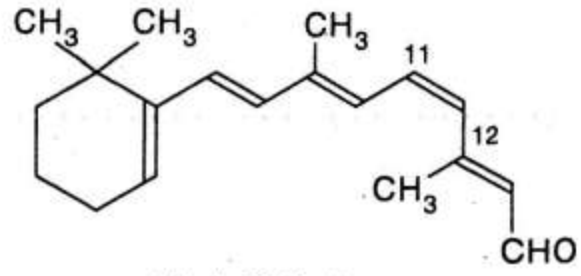


Vitamin A
(retinol)

Trong cơ thể, ở mắt, nhờ tác dụng của enzim thích hợp, retinol tham gia quá trình chuyển hóa qua lại (oxi hóa, đồng phân hóa...) với hai dạng anđehit là *politrans*-retinal và *11-cis*-retinal :



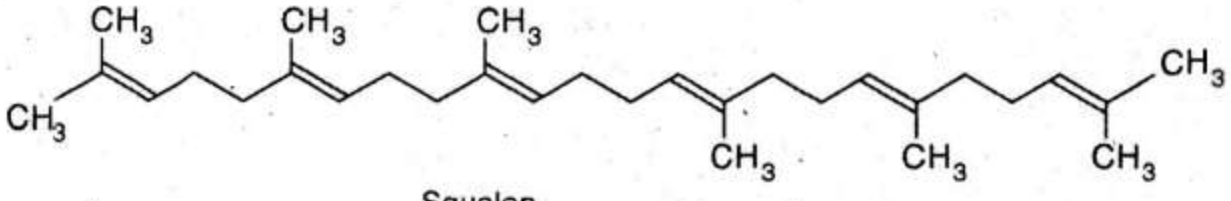
poli*trans*-Retinal



11-*cis*-Retinal

c) Tritecpen

Tritecpen mạch hở điển hình nhất là *squalen* ($C_{30}H_{50}$, tách được từ phần không xà phòng hóa được của dầu gan cá) :



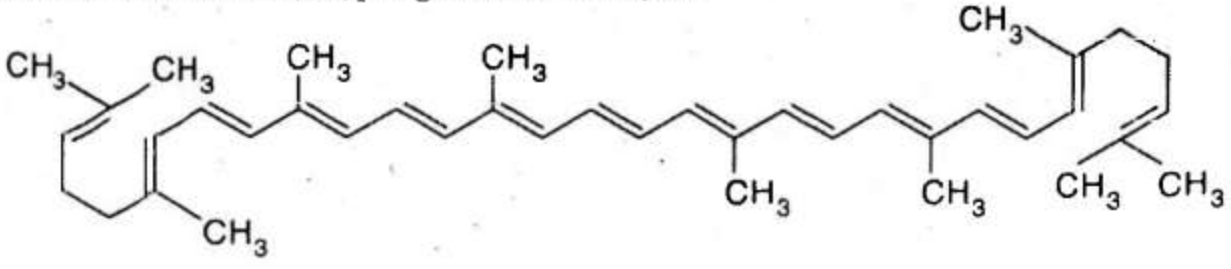
Squalen

Có một số tritecpen mạch vòng (đa vòng) như ambrein, luneol, v.v... ; đó là những ancol đa vòng.

d) Tetratecpen

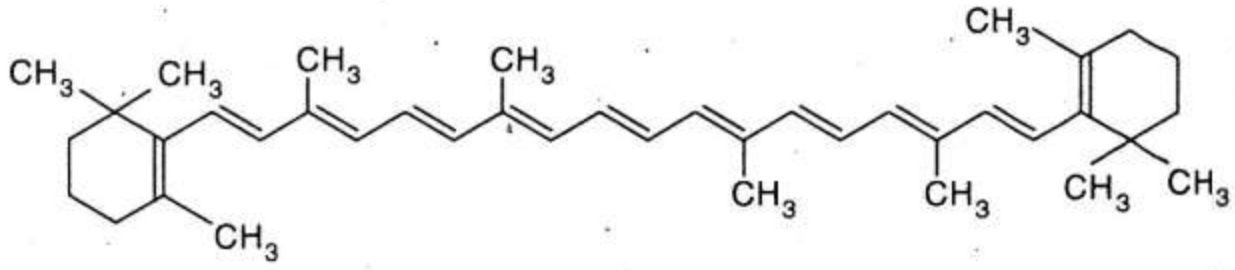
Phổ biến nhất trong số các tetratecpen là những *carotenoit* ; đó là những sắc tố có màu từ vàng đến đỏ, rất phổ biến trong giới thực vật và cả động vật, bao gồm hơn sáu mươi chất mà quan trọng hơn cả là licopen và caroten.

Licopen ($C_{40}H_{56}$) là sắc tố màu đỏ của quả cà chua. Phân tử licopen ở dạng mạch hở, do 8 đơn vị isopren kết hợp với nhau, chứa 11 nối đôi liên hợp đều ở dạng *trans* và hai nối đôi biệt lập ở gần hai đầu mạch :



Licopen

Caroten ($C_{40}H_{56}$) là sắc tố màu vàng da cam trong củ cà rốt, quả gấc... có cấu trúc gần giống licopen, chỉ khác ở chỗ có hai vòng 6 cạnh ở hai đầu. Trong thiên nhiên có 3 dạng caroten α-, β- và γ-, chúng khác nhau về vị trí của nối đôi trong vòng ; đồng phân β chiếm tỉ lệ cao nhất (85%) :



β-Caroten

Caroten được gọi là provitamin A vì dưới tác dụng của enzim carotenaza có trong gan, một phân tử caroten được chuyển thành hai phân tử vitamin A.

Chương VIII

AXIT CACBOXYLIC

§VIII-1 ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC CỦA AXIT CACBOXYLIC

I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ có nhóm cacboxyl $-C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{matrix}$ *liên kết với nguyên tử cacbon hoặc với nguyên tử hiđro :* R–COOH.

Nếu R là gốc hiđrocacbon no chẳng hạn C_nH_{2n+1} ($n \geq 0$), ta có ***axit cacboxylic no*** (hay *axit ankanoic*) $C_nH_{2n+1}COOH$. Đây là dãy đồng đẳng của axit axetic, bao gồm HCOOH, CH_3COOH, CH_3CH_2COOH, v. v...

Nếu R là gốc không no, ta có dãy ***axit không no***. Thí dụ : CH_2=CH–COOH (axit acrilic), CH_2=C(CH_3)COOH (axit metacrilic), *cis*-$CH_3[CH_2]_7CH$=$CH[CH_2]_7COOH$ (axit oleic)...

Trong trường hợp R là gốc thơm, ta có ***axit thơm***. Thí dụ : C_6H_5COOH (axit benzoic), 2-$C_{10}H_7COOH$ (axit 2-naphtoic)...

Tùy theo số lượng nhóm -COOH trong phân tử, ta phân biệt ***axit đơn chức*** hay ***axit monocacboxylic*** (chỉ chứa một nhóm -COOH) và ***axit đa chức*** hay ***axit policacboxylic*** (chứa từ hai nhóm -COOH trở lên. Thí dụ : axit oxalic HOOC–COOH, axit ađipic HOOC–$CH_2CH_2CH_2CH_2$–COOH).

Nếu bằng cách nào đó tách được nhóm -OH ra khỏi nhóm -COOH của axit R–COOH thì phần còn lại của phân tử axit cacboxylic được gọi là ***nhóm axyl*** $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$.

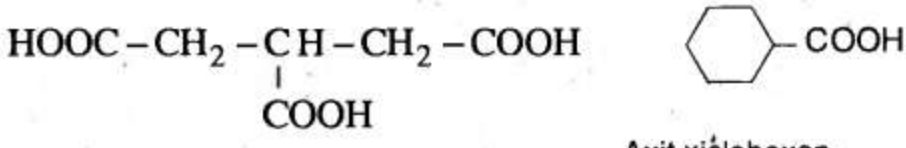
II. DANH PHÁP

1. Danh pháp thay thế

• *Các axit monocacboxylic và đicacboxylic mạch hở :* axit + tên hiđrua nền (có tính cả C của COOH) + hậu tố *-oic* hoặc *-đioic*. Thí dụ : CH_3COOH axit etanoic ; HOOCCOOH axit etanđioic ; $CH_3[CH_2]_4COOH$ axit hexanoic ; $HOOC[CH_2]_4COOH$ axit hexanđioic.

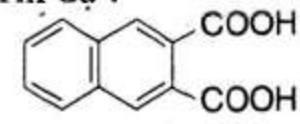
Tên của *nhóm axyl* được hình thành từ tên của axit tương ứng bằng cách thay *"axit...-oic"* bằng *"...-oyl"*. Thí dụ : CH_3CO- etanoyl, CH_3CH_2CO- propanoyl ; $-CO[CH_2]_4CO-$ hexanđioyl.

• *Các axit chứa ≥ 3 nhóm COOH nối với mạch hở và axit chứa ≥ 1 nhóm COOH nối với mạch vòng :* axit + tên hiđrua nền (không tính C của COOH) + hậu tố *-cacboxylic* hoặc *-đicacboxylic*, *-tricacboxylic*, v.v... Thí dụ :



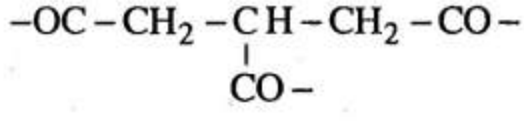
Axit propan-1,2,3-tricacboxylic

Axit xiclohexan-cacboxylic

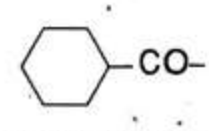


Axit naphtalen-2,3-đicacboxylic

Tên của *nhóm axyl* được hình thành từ tên của axit tương ứng bằng cách thay "axit... -cacboxylic" bằng "... -cacbonyl". Thí dụ :



Propan-1,2,3-tricacbonyl



Xiclohexancacbonyl

2. Danh pháp thông thường : Hầu hết tên thông dụng của axit có liên quan đến nguồn gốc tìm ra axit đó. Thí dụ : HCOOH axit formic từ tiếng La Tin *formica* là tên loài kiến ; CH_3COOH axit axetic từ tiếng La Tin *acetum* nghĩa là giấm, v.v... Tên nhóm axyl được tạo nên từ tên axit tương ứng bằng cách thay axit *...-ic* bằng *...-yl* (có khi *-oyl)*. Thí dụ : $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ fomyl ; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ axetyl, v.v... (x. Bảng VIII-1).

Bảng VIII-1 TÊN CỦA MỘT SỐ AXIT VÀ NHÓM AXYL

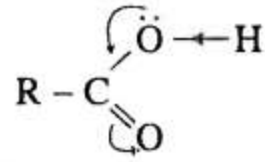
Công thức	Tên thay thế	Tên thông thường	
		Axit	Nhóm axyl
HCOOH	Axit metanoic	Axit fomic	Fomyl
CH_3COOH	Axit etanoic	Axit axetic	Axetyl
CH_3CH_2COOH	Axit propanoic	Axit propionic	Propionyl
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Axit butanoic	Axit butiric	Butiryl
$(CH_3)_2CHCOOH$	Axit 2-metyl propanoic	Axit isobutiric	Isobutiryl
$CH_3[CH_2]_{10}COOH$	Axit đođecanoic	Axit lauric	Lauroyl
$CH_3[CH_2]_{14}COOH$	Axit hexađecanoic	Axit panmitic	Panmitoyl
$CH_3[CH_2]_{16}COOH$	Axit octađecanoic	Axit stearic	Stearoyl
HOOC–COOH	Axit etanđioic	Axit oxalic	Oxalyl
$HOOC[CH_2]_4COOH$	Axit hexanđioic	Axit ađipic	Ađipoyl
$CH_2=CHCOOH$	Axit propenoic	Axit acrilic	Acriloyl
$CH[CH_2]_7CH_3$ ‖ $CH[CH_2]_7COOH$	Axit *cis*-octađek-9-enoic	Axit oleic	Oleoyl
C_6H_5COOH	Axit benzencacboxylic	Axit benzoic	Benzoyl
$1,2\text{-}C_6H_4(COOH)_2$	Axit benzen-1,2-đicacboxylic	Axit phtalic	Phtaloyl

III – CẤU TRÚC

Nhóm -COOH trong phân tử axit cacboxylic là tổ hợp của một nhóm *cacbonyl* $>C=O$ và một nhóm *hiđroxyl* -OH, do đó có tên gọi là nhóm **cacboxyl**.

Tương tự như ở ancol và anđehit, các liên kết O–H và C=O luôn luôn phân cực về phía các nguyên tử oxi. Ngoài ra, nhóm -ÖH và nhóm $>C=O$ lại có ảnh

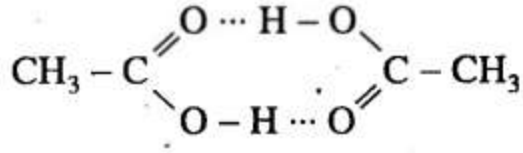
hưởng lẫn nhau : cặp electron *n* của oxi trong nhóm ÖH liên hợp với cặp electron π của nhóm C=O làm cho mật độ electron chuyển dịch về phía nhóm C=O theo chiều các mũi tên cong :



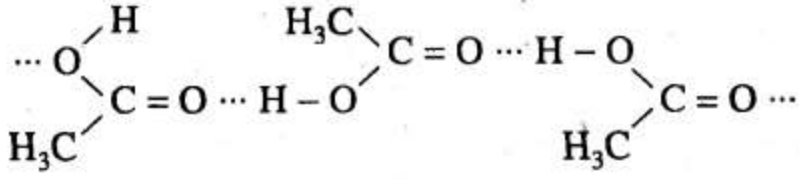
Vì vậy, liên kết O–H đã phân cực lại càng phân cực mạnh hơn, dễ phân li hơn để sinh ra proton (x. §VIII-2).

Do đặc điểm cấu trúc electron như trên, nhóm cacboxyl của axit cacboxylic có thể tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử axit với nhau hoặc giữa phân tử axit với phân tử của chất khác (thí dụ nước). Thí dụ :

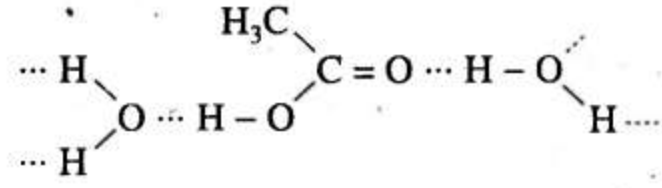
Liên kết hiđro giữa hai phân tử CH_3COOH ở trạng thái hơi :



Liên kết hiđro giữa nhiều phân tử CH_3COOH ở trạng thái lỏng :

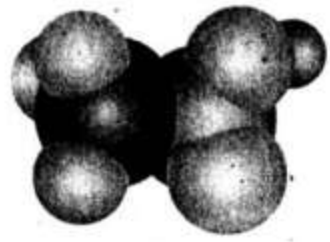


Liên kết hiđro giữa phân tử CH_3COOH và các phân tử H_2O trong dung dịch nước :



Vì vậy, axit cacboxylic có những đặc tính vật lí khác với hiđrocacbon và một số chức khác.

Cấu trúc hình học và mô hình phân tử CH_3COOH được trình bầy ở hình VIII-1.



Góc liên kết		Độ dài liên kết	
C – C = O	119°	C – C	1,52Å
C – C – OH	119°	C = O	1,25Å
O = C – OH	122°	C – OH	1,31Å

Hình VIII-1 Cấu trúc hình học và mô hình phân tử CH_3COOH.

BÀI TẬP

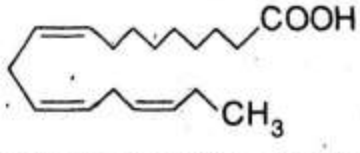
VIII-1 Axit cacboxylic là gì ? Hãy nêu thí dụ tiêu biểu cho mỗi loại axit cacboxylic sau đây ; axit monocacboxylic no, vòng no, không no chứa nối đôi, không no chứa nối ba, axit thơm, axit đicacboxylic no, không no và thơm.

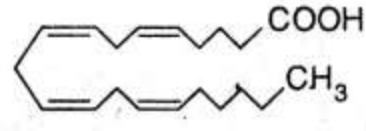
VIII-2 Viết công thức cấu trúc và gọi tên các axit cacboxylic có công thức phân tử sau :

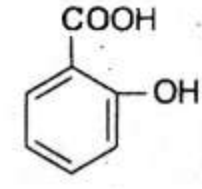
a) $C_3H_6O_2$; **b)** $C_4H_8O_2$; **c)** $C_4H_6O_2$; **d)** $C_8H_8O_2$ (chứa vòng benzen) ;

e) $C_4H_4O_4$; **g)** $C_5H_6O_4$; **h)** $C_4H_2O_4$; **i)** $C_8H_6O_4$ (chứa vòng benzen).

VIII-3 Axit linolenic (trong thành phần dầu oliu), axit arachidonic (trong thành phần dầu lạc) và axit salixylic (thuốc chữa bệnh ngoài da và để điều chế aspirin) có công thức lần lượt như sau :







Hãy nêu tên hệ thống của các axit đó.

VIII-4 Viết công thức cấu tạo của CH_3COOH, CH_3COONa và CH_2=CHCOOH kèm theo các mũi tên cong và thẳng (để chỉ chiều chuyển dịch electron).

VIII-5 Hơi axit fomic có dạng đime vòng nhờ liên kết hiđro. Các liên kết của vòng này gồm 4 loại với độ dài khác nhau : 1,04Å ; 1,22Å ; 1,32Å và 1,72Å.

Hãy viết công thức cấu tạo của đime đó, trên công thức có ghi các độ dài liên kết vào vị trí thích hợp. Biết góc hoá trị O=C–OH là 123,6°.

§VIII-2 TÍNH CHẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Khác với anđehit (không tạo liên kết hiđro giữa các phân tử) và tương tự ancol (có liên kết hiđro), axit cacboxylic là những chất lỏng hoặc rắn ở điều kiện thường và có nhiệt độ sôi tương đối cao (x. Bảng VIII-2) vì có liên kết hiđro giữa các phân tử axit. Liên kết hiđro ở axit còn bền vững hơn cả ở ancol, vì vậy khi so sánh nhiệt độ sôi của các chất có cùng số nguyên tử C trong phân tử, ta nhận thấy trình tự giảm nhiệt độ sôi như sau :

Axit ankanoic > Ankanol > Ankanal > Ankan

Bảng VIII-2 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ AXIT CACBOXYLIC

Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Độ tan g/100g H_2O	pK_a
H–COOH	8,4	100,5	∞	3,75
CH_3–COOH	16,6	118,2	∞	4,76
CH_3CH_2–COOH	–22,0	141,0	∞	4,87
$CH_3CH_2CH_2$–COOH	–8,0	163,5	∞	4,82
$(CH_3)_2CH$–COOH	–47,0	154,3	20	4,85
$CH_3[CH_2]_4COOH$	–4,0	205,8	1,1	4,89
$CH_3[CH_2]_8COOH$	31,5	270	~0	–
$CH_3[CH_2]_{10}COOH$	44,3	299	~0	–
$CH_3[CH_2]_{14}COOH$	64,0	271/100 mmHg	~0	–
$CH_3[CH_2]_{16}COOH$	70,0	287/100 mmHg	~0	–
CH_2=CH–COOH	13,0	141	∞	4,25
$CH[CH_2]_7CH_3$ ‖ $CH[CH_2]_7COOH$	14,0	223/10 mmHg	0	–
C_6H_5–COOH	122,0	249,2	0,3	4,17
HOOC–COOH	189,5	–	8,6	1,27 ; 4,27
HOOC–$[CH_2]_4$–COOH	153	265/100 mmHg	1,5	4,41 ; 5,28
o-$C_6H_4(COOH)_2$	213	–	0,6	2,95 ; 5,40

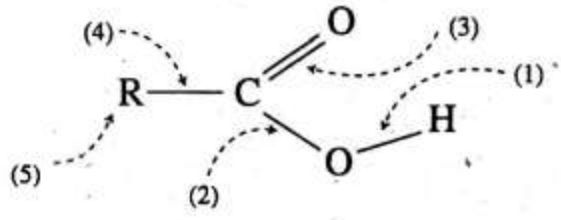
Nhờ khả năng tạo liên kết hiđro với nước, các axit cacboxylic đầu dãy đồng đẳng tan vô hạn trong nước ; các axit cao hơn chỉ tan có hạn (x. Bảng VIII-2) ; những axit từ C_{12} trở lên hầu như không tan trong nước.

Trên phổ hồng ngoại của axit cacboxylic có dao động trong vùng 1720 – 1700 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $\rangle C=O$ và dao động rất tù ở 3000 – 2500 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -OH ở trạng thái có liên kết hiđro.

Proton của nhóm -COOH có độ chuyển dịch hóa học δ bằng 11÷12 ppm, trong khi của nhóm -CH=O là 9 ÷ 10 ppm, của -OH (ancol) là 0,5 ÷ 5 ppm.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

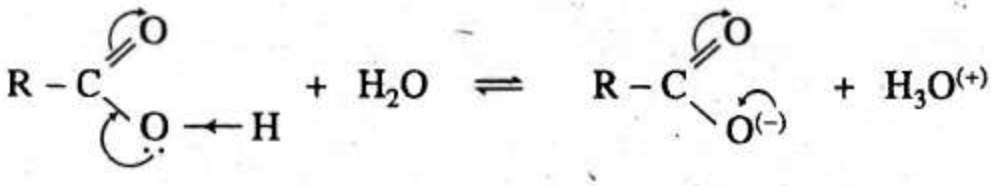
Các phản ứng hóa học của axit cacboxylic có thể xảy ra theo 5 hướng khác nhau, tùy theo liên kết bị đứt ra trong phản ứng :

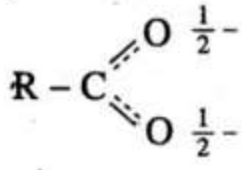


Do sự liên hợp trong nhóm -COOH, các phản ứng theo hướng (1) của axit cacboxylic dễ xảy ra hơn ở ancol, trái lại các phản ứng theo hướng (2) và (3) lại lần lượt khó hơn ở ancol và anđehit-xeton ; khả năng phản ứng (4) phụ thuộc vào cấu trúc của R ; ngược lại khả năng và chiều hướng của các phản ứng theo hướng (5) xảy ra ở gốc R lại phụ thuộc vào ảnh hưởng của COOH.

1. Phản ứng làm đứt liên kết O – H. Tính axit

Trong dung dịch nước, axit cacboxylic phân li theo một cân bằng :



hay là 

Thí dụ :

$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^{(-)} + H_3O^{(+)}$$

$K_a = [RCOO^-][H_3O^+]/[RCOOH]$ là hằng số ion hóa của axit. K_a càng lớn, hoặc $pK_a = -lgK_a$ càng nhỏ, lực axit càng mạnh.

Do khả năng phân li như trên, dung dịch axit cacboxylic có đầy đủ tính chất của một axit :

- Tác dụng với bazơ. Thí dụ :

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

- Tác dụng với kim loại hoạt động. Thí dụ :

$$2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2\uparrow$$

- Tác dụng với muối của axit yếu hơn. Thí dụ :

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2\,Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

Tuy nhiên, axit cacboxylic nói chung chỉ là những axit yếu ; cho nên các axit mạnh như H_2SO_4, HCl... có thể đẩy chúng ra khỏi muối tương ứng. Thí dụ :

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{đun nóng}} 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

Phản ứng này dùng để nhận ra muối axetat kim loại và điều chế axit axetic trong phòng thí nghiệm.

Tính axit của axit cacboxylic phụ thuộc gốc R.

Axit fomic có tính axit mạnh hơn các đồng đẳng của nó (x. Bảng VIII-2) vì không có gốc ankyl đẩy electron (hiệu ứng $+I$). Nếu ở gốc ankyl có nhóm thế gây hiệu ứng $-I$ (như -F, -Cl, -Br, $-NO_2$...) thì tính axit sẽ tăng lên, nhất là khi nhóm thế đó ở gần nhóm -COOH. Thí dụ trình tự tăng dần tính axit (kèm theo giá trị pK_a) của một số dãy axit :

$$\underset{4,76}{CH_3COOH} < \underset{3,16}{I{\leftarrow}CH_2COOH} < \underset{2,87}{Cl{\leftarrow}CH_2COOH} <$$

$$< \underset{2,57}{F{\leftarrow}CH_2COOH} < \underset{1,24}{F_2CHCOOH}$$

$$\underset{4,82}{CH_3CH_2CH_2COOH} < \underset{\underset{4,52}{Cl}}{CH_2CH_2CH_2COOH} <$$

$$< \underset{\underset{4,06}{Cl}}{CH_3CHCH_2COOH} < \underset{\underset{2,84}{Cl}}{CH_3CH_2CHCOOH}$$

Các axit không no thường có tính axit mạnh hơn axit no tương ứng vì C_{sp^2} và C_{sp} có độ âm điện lớn hơn C_{sp^3}. Thí dụ :

$CH_3CH_2CH_2COOH$ < *trans*-$CH_3CH{=}CHCOOH$ < $CH_2{=}CHCH_2COOH$ < $CH_3C{\equiv}CCOOH$

pK_a : 4,82 4,68 4,35 2,60

Các axit thơm có tính axit mạnh hơn axit no. Thí dụ :

xiclo-$C_6H_{11}COOH$ < *p*-$CH_3C_6H_4{-}COOH$ < C_6H_5COOH < *p*-$NO_2C_6H_4COOH$

pK_a : 4,90 4,37 4,18 3,43

2. Phản ứng làm đứt liên kết -CO-OH tạo thành dẫn xuất ở nhóm -COOH

a) Phản ứng với ancol tạo thành este (este hóa)

Khi đun nóng axit cacboxylic với ancol*), có axit vô cơ mạnh làm chất xúc tác (thường là H_2SO_4 đđ) ta thu được sản phẩm là *este*. Phản ứng này được gọi là *este hóa*. Thí dụ :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H-OC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 + H_2O$$

Axit axetic Ancol etylic Etyl axetat Nước

Đặc điểm của phản ứng este hóa là *rất chậm* ở điều kiện thường và là phản ứng *thuận nghịch*.

Nếu ta trộn một mol CH_3COOH với một mol C_2H_5OH thì dần dần sẽ sinh ra $CH_3COOC_2H_5$ và H_2O, đồng thời lượng CH_3COOH và C_2H_5OH sẽ giảm đi. Sau một thời gian dài (khoảng một năm ở nhiệt độ phòng) hỗn hợp có thành phần không đổi, gồm 1/3 mol axit axetic, 1/3 mol ancol etylic, 2/3 mol este và 2/3 mol nước. Ta gọi đó là trạng thái cân bằng hóa học. Hằng số cân bằng K_{cb} của phản ứng được tính như sau :

$$K_{cb} = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{2/3.2/3}{1/3.1/3} = 4$$

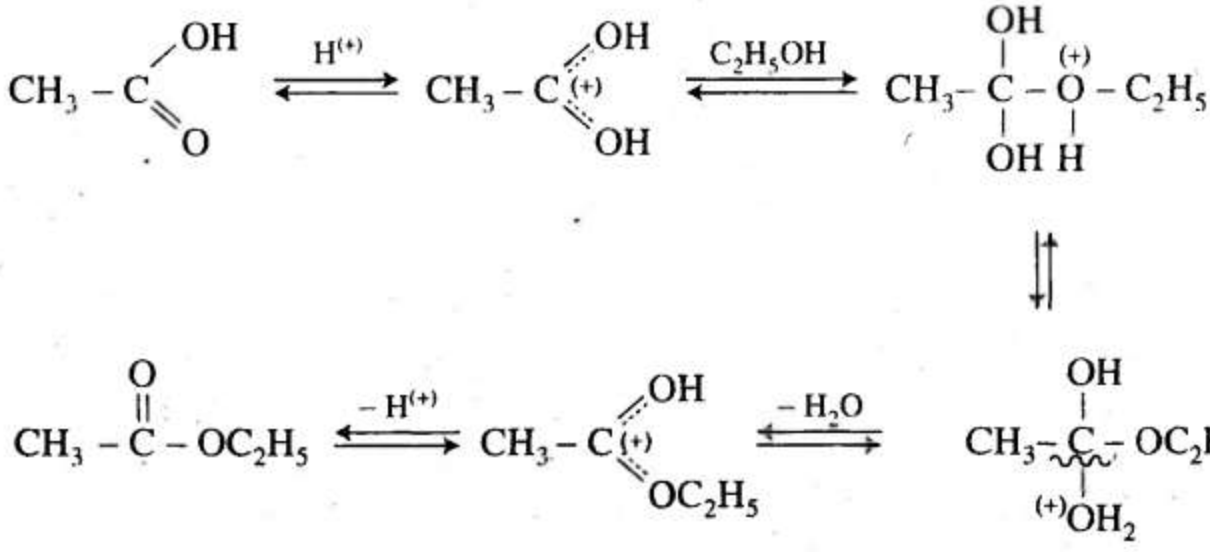
Muốn cho phản ứng mau đạt tới trạng thái cân bằng, tức là tăng tốc độ phản ứng, người ta dùng chất xúc tác axit (H_2SO_4 đđ, HCl khan v.v...) và đun nóng.

---

*) Axit cacboxylic không tác dụng trực tiếp với phenol tạo thành este. Muốn điều chế este của phenol cần dùng clorua hoặc anhiđrit axit (x. §IX-1).

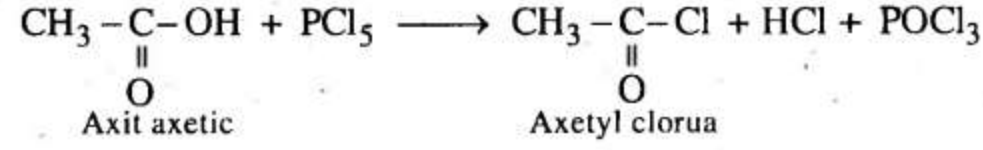
Muốn chuyển dịch cân bằng về phía tạo ra este ta có thể tăng nồng độ của một trong hai chất đầu (ancol hoặc axit cacboxylic) và chưng cất dần este ra khỏi môi trường phản ứng.

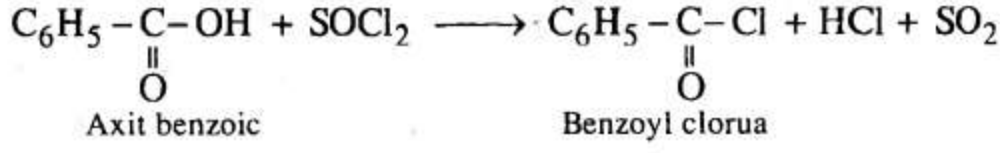
Cơ chế của phản ứng este hóa gồm hai giai đoạn cơ bản là cộng nucleophin ancol vào nhóm cacboxyl đã được hoạt động hóa bằng H^+ và tách nước từ sản phẩm cộng để được este ở dạng proton hóa ; dạng này bị tách proton sẽ cho este. Thí dụ :



b) Phản ứng tạo thành clorua axit hay là axyl clorua

Axyl clorua R–CO–Cl là sản phẩm thay thế nhóm -OH của axit cacboxylic bằng nguyên tử clo -Cl nhờ tác dụng của photpho pentaclorua (PCl_5) hoặc thionyl clorua ($SOCl_2$). Thí dụ :

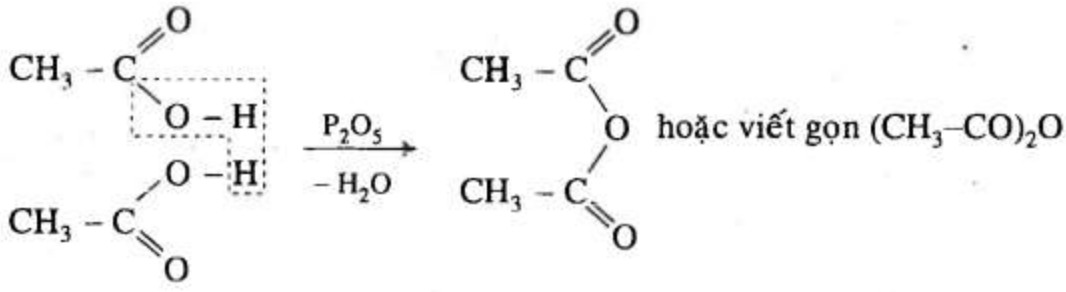




Tên của clorua axit gồm : tên của nhóm axyl + clorua.

c) Phản ứng tạo thành anhiđrit axit

Anhiđrit axit là sản phẩm tách một phân tử H_2O từ hai phân tử axit cacboxylic (nhờ tác dụng của P_2O_5. $POCl_3$... hoặc đôi khi chỉ cần đun nóng). Thí dụ :



Axit axetic Anhiđrit axetic

Tên của anhiđrit axit được cấu thành từ tên của axit tương ứng chỉ thay "axit" bằng "anhiđrit".

d) Phản ứng tạo thành amit

Amit là sản phẩm thay thế nhóm -OH của axit bằng nhóm $-NH_2$, thường được điều chế từ clorua axit hoặc anhiđrit axit và amoniac, song đôi khi được điều chế từ axit cacboxylic qua muối amoni. Thí dụ :

$$CH_3-COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3-COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{220^oC} CH_3-CO-NH_2$$

Axit axetic Amoni axetat Axetamit (Etanamit)

Tên của amit được cấu thành từ tên của axit tương ứng bằng cách thay *-ic* trong tên thông dụng hoặc *-oic* trong tên hệ thống bằng *-amit*, và bỏ từ "axit".

3. Phản ứng khử nhóm -COOH

Ta không thể khử nhóm -COOH bằng hiđro và các chất khử thông thường, nhưng có thể khử được bằng $LiAlH_4$ tạo thành ancol bậc một. Thí dụ :

$$C_6H_5-COOH \xrightarrow[2)H_3O^{(+)}]{1)LiAlH_4} C_6H_5-CH_2OH$$

Axit benzoic Ancol benzylic

Về thực chất, đây là phản ứng cộng nucleophin vào nhóm $>C=O$, thoạt tiên tạo ra anđehit, sau đó anđehit lại cộng nucleophin sinh ra ancol (x. §VII-2).

4. Phản ứng làm đứt liên kết R–COOH

Những phản ứng làm đứt liên kết R–COOH chỉ dễ xảy ra đối với HCOOH, HOOC–COOH... và những axit $X-CH_2-COOH$ trong đó X là nhóm hút electron mạnh ($-CCl_3$, $-NO_2$, CH_3CO-, -COOH....) :

$$H-COOH \xrightarrow{H_2SO_4\ đđ} CO+H_2O$$

$$H-COOH \xrightarrow[Os,\ Ru]{tia\ tử\ ngoại} CO_2+H_2$$

$$HOOC-COOH \xrightarrow{200^oC} CO_2 + HCOOH$$

$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{140-160^oC} CO_2 + CH_3-COOH$$

Khi cho hơi của một đồng đẳng thấp của axit fomic đi qua chất xúc tác (ThO_2, TiO_2...) ở 300 – 400°C sẽ sinh ra xeton, đồng thời giải phóng CO_2. Thí dụ :

$$2CH_3-COOH \xrightarrow[xt]{t^o} CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + H_2O$$

Nói chung, muốn làm đứt liên kết R–COOH đối với các axit monocacboxylic no người ta thường xuất phát từ muối kim loại của chúng. Thí dụ :

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{t^o} CH_3-CO-CH_3 + CaCO_3$$

$$CH_3COONa + \underset{\text{(nóng chảy)}}{NaOH} \xrightarrow[CaO]{t^o} CH_4 + Na_4CO_3$$

$$CH_3-COOAg + Br_2 \xrightarrow{80^oC} CH_3-Br + CO_2 + AgBr$$

5. Phản ứng ở gốc hiđrocacbon

a) Phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon no

Gốc no của axit bị halogen hóa (clo, brom) ở vị trí α khi có mặt các chất tạo xúc tác như P, I_2 ... Thí dụ :

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH + Br_2 \xrightarrow{P} CH_3-CH_2-\overset{\alpha}{C}HBr-COOH + HBr$$

Nếu halogen hóa trong điều kiện chiếu sáng thì thu được một hỗn hợp sản phẩm halogen hóa trong đó chỉ có một lượng nhỏ đồng phân α. Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[-HCl]{Cl_2\ ;\ as} \begin{cases} \xrightarrow{5\%} CH_3CH_2\overset{\alpha}{C}HClCOOH \\ \xrightarrow{64\%} CH_3\overset{\beta}{C}HClCH_{12}COOH \\ \xrightarrow{31\%} \overset{\gamma}{C}H_2ClCH_2CH_2COOH \end{cases}$$

Nguyên tử halogen trong phân tử axit halogencacboxylic có thể tham gia phản ứng thế S_N2 (§V-2).

b) Phản ứng cộng vào gốc hiđrocacbon không no

Axit không no tham gia các phản ứng cộng Br_2, HBr, H_2O, H_2, v.v... Thí dụ :

$$CH_2{=}C(CH_3)COOH + Br_2 \longrightarrow Br_2CH_2-CBr(CH_3)COOH$$

$$CH_2=CH-COOH + H_2O \xrightarrow{H^{(+)}} CH_2OH-CH_2-COOH$$

$$CH_3[CH_2]_7CH \overset{cis}{=} CH[CH_2]_7COOH + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3[CH_2]_{16}COOH$$

Axit oleic — Axit stearic

Axit không no có thể tham gia phản ứng cộng-đóng vòng Đinxơ-Anđơ.

Ngoài ra, tương tự anken, một số axit không no tham gia phản ứng trùng hợp. Thí dụ :

$$n CH_2=\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{xt} \left(CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \right)_n$$

c) Phản ứng thế ở gốc thơm

Các axit thơm có thể tham gia phản ứng thế ở vòng benzen (tuân theo quy luật thế). Thí dụ :

$$C_6H_5-COOH + HNO_3 \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4 đđ} m\text{-}NO_2C_6H_4COOH + H_2O$$

Axit benzoic — Axit *m*-nitrobenzoic

BÀI TẬP

VIII-6 **a)** So sánh nhiệt độ sôi của 4 chất sau : C_6H_5COOH, C_6H_5CHO, $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5OCH_3$.

b) So sánh nhiệt độ nóng chảy của từng cặp chất sau : *cis*- và *trans*-HOOCCH=CHCOOH ; $CH_3[CH_2]_{16}COOH$ và $CH_3[CH_2]_7CH \overset{z}{=} CH[CH_2]_7COOH$.

VIII-7 So sánh độ tan trong nước :

a) CH_3CH_2COOH, $CH_3CH_2CH_2Cl$, $HCOOCH_2CH_3$.

b) $CH_3[CH_2]_3COOH$, $CH_3[CH_2]_4COOH$, $CH_3[CH_2]_5COOH$.

c) C_6H_5COOH ở 25°C và ở 95°C.

VIII-8 Sắp xếp các chất sau đây theo trình tự tăng dần tính axit :

a) F_3CCOOH, Cl_3CCOOH, H_3CCOOH ;

b) CH_3CH_2COOH, $CH_3COCOOH$, $CH_3CH(OH)COOH$;

c) 4-HOC_6H_4COOH và 4-HSC_6H_4COOH ;

d) 2-HOC_6H_4COOH và 2-HSC_6H_4COOH.

VIII-9 Viết các phương trình phản ứng (nếu có xảy ra) :

a) $CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow ...$ d) $C_{17}H_{35}COOH + PCl_5 \longrightarrow ...$

b) $CH_3COOH + NaHSO_4 \longrightarrow ...$ e) $C_{17}H_{35}COONa + H_2SO_4 \longrightarrow ...$

c) $CH_3COOH + C_6H_5CH_2OH \longrightarrow ...$ g) $C_{17}H_{35}COONa + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow ...$

VIII-10 Cho hỗn hợp với số mol bằng nhau gồm axit benzoic (**A**) và axit *p*-metoxibenzoic (**B**) tác dụng với HNO_3/H_2SO_4 thu được hai sản phẩm chính là **D** ($C_7H_5NO_4$) và **E** ($C_8H_7NO_5$).

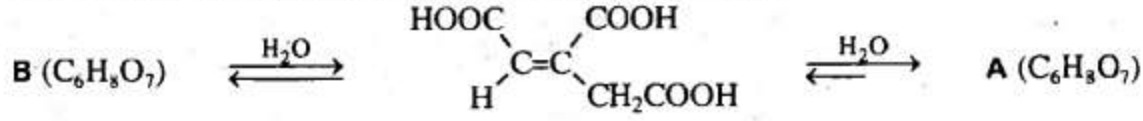
a) Viết công thức cấu tạo và so sánh hàm lượng **D** và **E**.

b) So sánh tính axit của **A**, **B**, **D**, **E**.

VIII-11 a) Axit fomic có thể khử được $Cu(OH)_2$ và dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac. Giải thích và viết các phương trình phản ứng.

b) Nếu cho các chất lỏng HCOOH, CH_3COOH, CH_3CH_2CHO, CH_3COCH_3 và CH_2=CHCOOH, làm thế nào phân biệt chúng bằng phương pháp hóa học ?

VIII-12 Khi có mặt enzim, axit aconitic bị hiđrat hoá tạo thành axit **A** (không chứa C*) và axit **B** có chứa C*). Ba axit trên tồn tại trong một cân bằng :



(6%) Axit aconitic (4%) (90%)

a) Viết công thức cấu tạo của **A** và **B**.

b) **A** có pK_a 3,1 ; 4,8 và 6,4. Viết tên hệ thống của **A** và quy kết các giá trị pK_a cho các nhóm chức thích hợp.

§VIII-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ AXIT CACBOXYLIC

I. ỨNG DỤNG

1. Axit axetic

Axit axetic là nguyên liệu để tổng hợp polime (thí dụ poli[vinyl axetat], xenlulozơ axetat...), nông dược (chất diệt cỏ natri monocloaxetat, các chất kích thích tăng trưởng thực vật và làm rụng lá cây 2,4-D, 2,4,5-T, v.v..:), dược phẩm (aspirin...), chất cầm màu cho công nghiệp nhuộm (nhôm axetat, crom axetat, sắt axetat...) và một số hóa chất hay dùng trong công nghiệp và đời sống như axeton, etyl axetat, isoamyl axetat, v.v...

Dung dịch axit axetic 3 ÷ 6% thu được khi cho lên men giấm các dung dịch đường, rượu etylic... được dùng làm giấm ăn.

2. Các axit acrilic và metacrilic

Những axit không no này được dùng để tổng hợp chất dẻo. Đặc biệt este metyl metacrilat $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ được dùng để tổng hợp polime poli (metyl metacrilat) để làm "thủy tinh hữu cơ".

3. Các axit lauric *n*-$C_{11}H_{23}COOH$, panmitic *n*-$C_{15}H_{31}COOH$, stearic *n*-$C_{17}H_{35}COOH$ và oleic *cis*-$CH_3[CH_2]_7CH=CH[CH_2]_7COOH$

Những axit này có trong thành phần dầu mỡ động vật và thực vật*) dưới dạng trieste của glixerol (gọi là triglixerit). Muối natri của chúng được dùng làm xà phòng. Các axit panmitic và stearic được trộn với parafin để làm nến.

4. Axit benzoic

Axit benzoic được dùng nhiều để điều chế phẩm nhuộm. Y học và công nghiệp thực phẩm dùng axit này làm thuốc sát trùng và bảo quản thực phẩm. Một số dẫn xuất triclo của axit benzoic được dùng làm chất diệt cỏ trong nông nghiệp.

5. Axit oxalic HOOC–COOH và axit malonic $HOOC–CH_2–COOH$

• *Axit oxalic* khá phổ biến trong giới thực vật dưới dạng muối.

Trong nước tiểu người và động vật có một lượng nhỏ canxi oxalat. Axit oxalic có tính khử : phản ứng oxi hoá axit oxalic thành CO_2 nhờ tác dụng của $KMnO_4$ được dùng trong hoá phân tích.

• *Axit malonic* chứa nhóm metylen linh động, dễ tham gia phản ứng ngưng tụ kiểu croton, mặt khác dễ bị đecacboxyl hoá bởi nhiệt, sinh ra axit axetic.

Este đietyl malonat $CH_2(COOC_2H_5)_2$ được dùng trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là tổng hợp axit cacboxylic tăng 2 cacbon từ dẫn xuất halogen.

II. ĐIỀU CHẾ

1. Các phương pháp chung

a) Trong những chương trước ta đã gặp nhiều phản ứng tạo thành axit cacboxylic, hầu hết là các phản ứng oxi hóa, như oxi hóa anđehit, ancol bậc một, đồng đẳng của benzen, anken, v.v...

---

*) Axit lauric có nhiều trong dầu dừa, panmitic trong dầu cọ, stearic trong mỡ động vật, đặc biệt là mỡ bò, oleic trong dầu oliu.

b) Để điều chế axit cacboxylic **có thêm một nguyên tử cacbon** so với chất đầu, người ta thường xuất phát từ dẫn xuất halogen theo một trong hai cách sau :

• Chuyển dẫn xuất halogen thành nitrin rồi đem thủy phân nitrin :

$$R-Br \xrightarrow[-Br^{(-)}]{CN^{(-)}} R-C\equiv N \xrightarrow[-NH_4^{(+)}]{H_3O^{(+)}} R-COOH$$

Dẫn xuất halogen Nitrin Axit cacboxylic

• Chuyển dẫn xuất halogen thành hợp chất cơ magie, rồi cho tác dụng với CO_2 và thủy phân :

$$R-Br \xrightarrow[ete]{Mg} R-MgBr \xrightarrow{CO_2} R-COOMgBr \xrightarrow{H_3O^{(+)}} RCOOH$$

Dẫn xuất halogen Hợp chất cơ magie Axit cacboxylic

c) Để điều chế axit cacboxylic **tăng thêm hai nguyên tử cacbon**, có thể áp dụng các phương pháp sau :

• Đi từ *anđehit thơm và anhiđrit axetic* (phản ứng Peckin, x. §VII-2).

• Đi từ *anđehit nói chung và axit malonic* :

$$RCH=O + H_2C(COOH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{a\ min} RCH=C(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{t^o} RCH=CHCOOH$$

• Đi từ *dẫn xuất halogen và đietyl malonat* (tổng hợp malonic) :

$$R-Br + HCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} R-CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[-C_2H_5OH\ -CO_2]{H_3O^{(+)}} RCH_2COOH$$

Vai trò của C_2H_5ONa là tách H linh động của đietyl malonat sinh ra $NaCH(COOC_2H_5)_2$.

2. Phương pháp điều chế riêng axit axetic

Để điều chế axit axetic trong phòng thí nghiệm người ta cho natri axetat tác dụng với axit sunfuric. Trong công nghiệp có các phương pháp sau đây :

a) Tổng hợp từ axetilen hoặc từ etilen

Phương pháp này gồm hai giai đoạn chính :

• Tổng hợp axetanđehit từ axetilen (điều chế từ CaC_2 hoặc CH_4) hoặc từ etilen (từ khí crackinh dầu mỏ) :

$$CH{\equiv}CH + HOH \xrightarrow[80^oC]{HgSO_4} CH_3CH{=}O$$

hoặc

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[100^0C,30atm]{PdCl_2/CuCl_2} 2CH_3CH{=}O$$

• Oxi hoá axetanđehit bằng oxi không khí :

$$2CH_3{-}CH{=}O + O_2 \xrightarrow[70^oC]{(CH_3COO)_2Mn} 2CH_3COOH$$

b) Tổng hợp từ butan

Oxi hóa butan (sản phẩm của công nghiệp dầu mỏ) bằng oxi không khí, nhờ chất xúc tác (muối mangan hoặc muối coban) :

$$CH_3CH_2{-}CH_2CH_3 + 2,5O_2 \xrightarrow[180^oC,\ 50atm]{xt} 2CH_3COOH + H_2O$$

Ngoài hai phương pháp quan trọng nêu trên, trong công nghiệp còn sản xuất axit axetic theo các phương pháp sau :

• *Lên men giấm* : Dung dịch ancol etylic loãng (< 10%) được oxi hóa bởi oxi không khí thành axit axetic nhờ tác dụng xúc tác của enzim do *Mycoderma aceti* tiết ra :

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + O_2 \xrightarrow{enzim} CH_3{-}COOH + H_2O$$

Mycoderma aceti cần oxi để sống và hoạt động. Nhiệt độ thuận lợi là 25 ÷ 30°C. Để tăng sự tiếp xúc giữa ancol etylic với không khí và enzim người ta tưới từ từ dung dịch ancol etylic từ trên xuống qua lớp vỏ bào tẩm men giấm, đồng thời thổi luồng không khí đi ngược từ dưới lên.

Nhân dân ta thường làm giấm bằng cách cho men giấm vào nước mía, nước mật, v.v... đựng trong những chậu hoặc vại nhỏ bằng sành. Trong trường hợp này các chất đường được lên men thành rượu, sau đó thành giấm.

• *Chưng khan gỗ* : Gỗ được chưng khan trong nồi kín ở 400 ÷ 500°C sinh ra một chất nhựa đen gọi là hắc ín (hay gudron) và một hỗn hợp lỏng nhẹ hơn gồm có nước, axit axetic, metanol và axeton.

Tách lấy hỗn hợp lỏng đó ra, cho vôi vào để chuyển axit axetic thành canxi axetat. Chưng cất hết nước, metanol và axeton ; còn lại canxi axetat cho tác dụng với axit sunfuric rồi chưng cất để thu lấy axit axetic.

BÀI TẬP

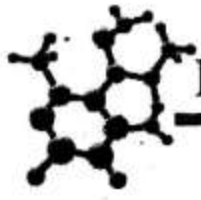
VIII-13 Viết các phương trình phản ứng điều chế axit axetic xuất phát từ mỗi hiđrocacbon sau : metan, etan, etilen, *n*-butan, but-2-en.

VIII-14 a) Từ các nguyên liệu chính là đá vôi, than mỏ và muối ăn, hãy điều chế axit monocloroaxetic $Cl-CH_2COOH$.

b) Cho axit monocloroaxetic tác dụng với phenol trong môi trường kiềm, sau đó axit hóa sẽ được axit phenoxiaxetic $C_6H_5-O-CH_2-COOH$ là một chất kích thích tăng trưởng thực vật. Viết phương trình phản ứng đó và phản ứng tương tự giữa axit monocloroaxetic và 2,4-điclorophenol (sinh ra 2,4-D). Trình bày cơ chế của phản ứng.

VIII-15 Xuất phát từ $Ca^{13}CO_3$ cùng các hoá chất vô cơ và hữu cơ bình thường (không chứa ^{13}C) hãy tổng hợp $CH_3CH_2{}^{13}COOH$ và $CH_3{}^{13}CH_2COOH$.

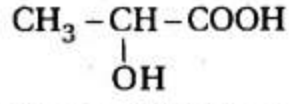
VIII-16 Naproxen là một thuốc giảm đau có tên hệ thống là axit 2-(6-metoxi-2-naphtyl) propanoic. Viết sơ đồ tổng hợp naproxen từ 2-metoxi-6-vinylnaphtalen.



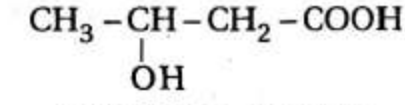
BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIIIa

TÍNH CHẤT CỦA HIĐROXI AXIT

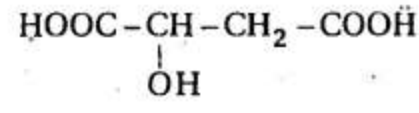
Hiđroxi axit là những axit cacboxylic có chứa nhóm hiđroxyl ở gốc hiđrocacbon. Gốc hiđrocacbon đó có thể là gốc no, không no hay gốc thơm.... Số lượng mỗi loại nhóm chức trong phân tử (hiđroxyl hoặc cacboxyl) có thể là một hoặc hơn một. Thí dụ :



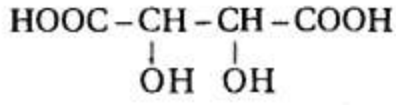
Axit lactic hay α-hiđroxipropionic
(có trong sữa chua, cơ bắp...)



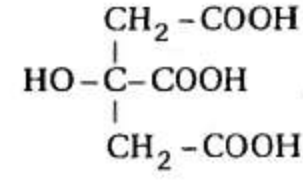
Axit β-hiđroxibutiric
(có trong nước tiểu người bệnh tiểu đường...)



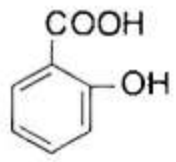
Axit malic hay hiđroxisucxinic (có trong quả táo xanh).



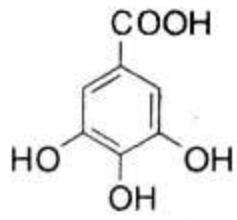
Axit tactric
(có trong nước nho ép, rượu vang...)



Axit xitric
(có trong quả chanh..)



Axit salixylic hay *o*-hiđroxibenzoic
(có trong hoa cúc ...)



Axit galic hay 3,4,5-trihiđroxibenzoic
(có trong vỏ cây sồi, lá chè ...)

1. Tính chất vật lí

Đa số các hiđroxi axit mạch hở là những chất rắn kết tinh, dễ tan trong nước hơn các axit cacboxylic tương ứng.

Các hiđroxi axit thơm đều là những chất rắn, khó tan trong nước lạnh, dễ tan trong nước nóng, trong ancol và ete.

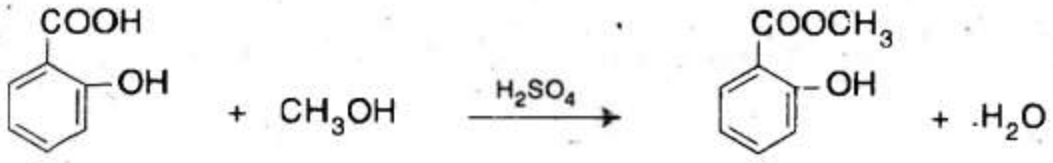
2. Tính axit

Do ảnh hưởng của nhóm OH, hầu hết hiđroxi axit có tính axit mạnh hơn axit cacboxylic tương ứng. Thí dụ :

Axit cacboxylic	pK_a	Hiđroxi axit	pK_a
CH_3COOH	4,76	$HOCH_2COOH$	3,83 (do hiệu ứng $-I$)
		o-HOC_6H_4COOH	2,98 (do hiệu ứng *ortho*)
C_6H_5COOH	4,18	*m*-HOC_6H_4COOH	4,08 (do hiệu ứng $-I$)
		p-HOC_6H_4COOH	4,54 (do hiệu ứng $+C$)
$HOOCCH_2CH_2COOH$	4,34 ; 5,27	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	3,03 (do hiệu ứng $-I$) 4,37 (do hiệu ứng $-I$)

3. Phản ứng của nhóm chức -COOH

Nhóm -COOH có thể tham gia các phản ứng bình thường của một axit như tác dụng với bazơ sinh ra muối, tác dụng với ancol (xúc tác axit) sinh ra este... Thí dụ :



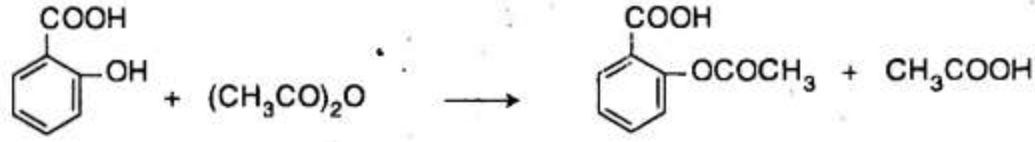
Axit salixylic — Metyl salixylat

4. Phản ứng của nhóm chức -OH

Tương tự ancol và phenol, hiđroxi axit có thể tác dụng với anhiđrit axetic sinh ra este. Thí dụ :

$$HOCH_2COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3COOCH_2COOH + CH_3COOH$$

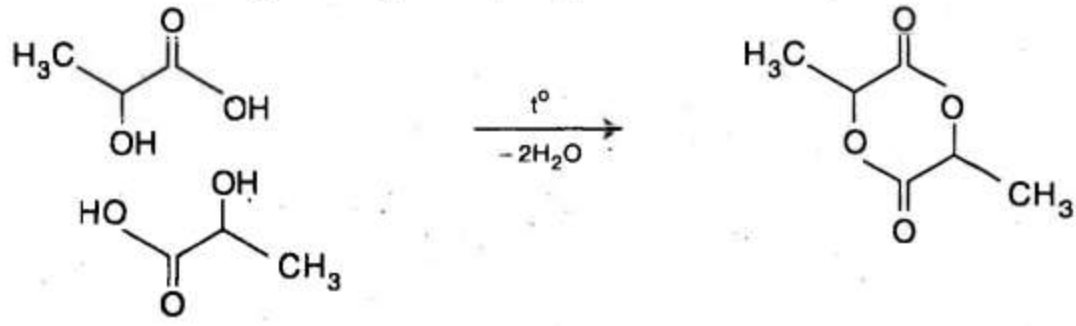
Axit glicolic — Axit axetoglicolic



Axit salixylic — Axit axetylsalixylic (Aspirin)

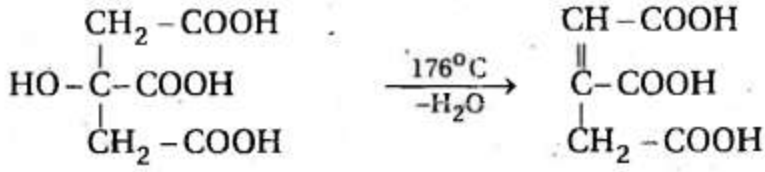
5. Tác dụng của nhiệt đối với hiđroxi axit mạch hở

• Khi đun nóng, α-hiđroxi axit bị tách nước giữa hai phân tử (theo kiểu este hóa) tạo thành đieste mạch vòng sáu cạnh gọi là *lactit*. Thí dụ :



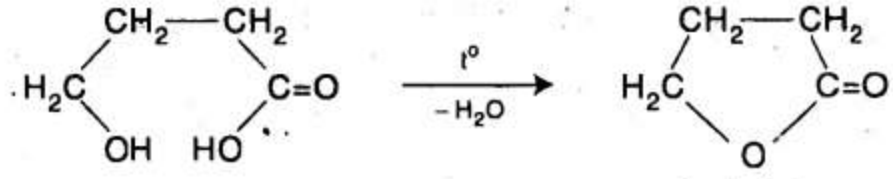
Axit lactic — Lactit

• Cũng khi đun nóng và nhất là khi có axit vô cơ, β-hiđroxi axit bị tách nước (tương tự phản ứng đehiđrat hoá ancol) tạo thành *axit không no liên hợp*. Thí dụ :



Axit xitric — Axit aconitic

• Các axit γ- và δ-hiđroxi axit khi đun nóng bị tách nước theo kiểu este hoá nội phân tử tạo thành este vòng 5–6 cạnh gọi là *lacton*. Thí dụ :



Axit γ-hyđroxibutiric — γ-Butirolacton

6. Phản ứng tạo phức chất với ion kim loại

Một số hiđroxi axit có thể tạo phức chất với ion kim loại. Thí dụ :

$$3CH_3CHOHCOOH + FeCl_3 \rightarrow \left(CH_3CH\begin{matrix}COO\\OH\end{matrix}\right)_3 Fe + 3HCl$$

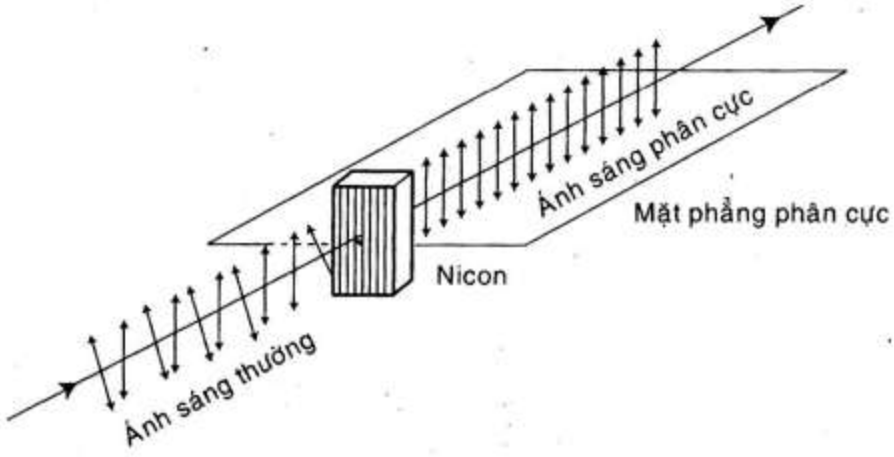
Thuốc thử Fehlinh chính là dung dịch phức chất của muối tactrat kim loại kiềm với Cu^{2+}.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ VIIIb

ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC

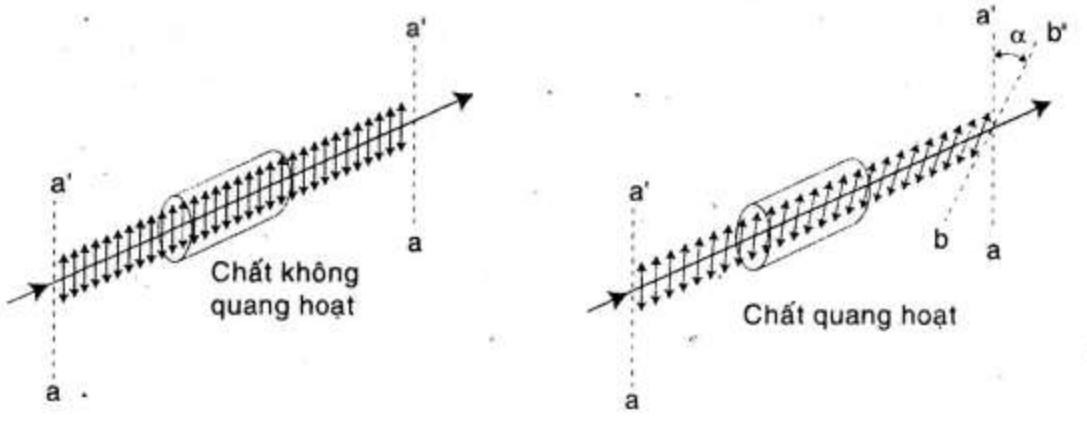
1. Ánh sáng phân cực. Chất quang hoạt

Ánh sáng là một dạng sóng điện từ mà dao động luôn luôn thẳng góc với phương truyền sóng. Đối với *ánh sáng thường* các dao động đó có hướng nằm trên mọi mặt phẳng khác nhau (x. Hình VIII-3). Nếu cho ánh sáng đó đi qua một lăng kính Nicon, thì sau khi ra khỏi lăng kính, nó trở thành *ánh sáng phân cực* mà các dao động nằm trên một mặt phẳng nhất định. Mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng đó được gọi là *mặt phẳng phân cực*.



Hình VIII-3 Ánh sáng thường và ánh sáng phân cực.

Khi cho ánh sáng phân cực đi qua các chất hoá học bình thường thì mặt phẳng phân cực không thay đổi ; song có một số chất hữu cơ có khả năng làm quay mặt phẳng đó sang phía này hoặc phía khác (x. Hình VIII-4). Khả năng đó được gọi là *tính hoạt động quang học* hay *tính quang hoạt*, còn những chất có khả năng đó được gọi là *chất hoạt động quang học* hay là *chất quang hoạt*.



Hình VIII-4 Hiện tượng quay cực.

Trong số những chất quang hoạt, có một số ít chất chỉ thể hiện tính chất đó khi còn ở trạng thái tinh thể (thí dụ : natri clorat, kẽm sunfat..), còn một số lớn chất khác lại có tính quang hoạt khi ở thể hơi hay trong dung dịch. Nguyên nhân tính quang hoạt ở loại thứ nhất là ở cấu trúc tinh thể, còn ở loại thứ hai là do cấu trúc phân tử.

Người ta dùng phân cực kế để đo góc quay α, và quy về *độ quay cực riêng* [α] (hay *năng suất quay cực*) theo biểu thức :

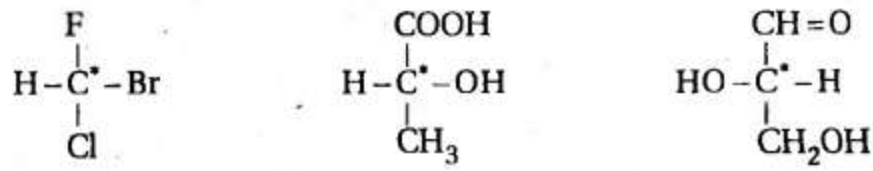
$$[\alpha]_D^{t^o} = \frac{\alpha.V}{l.a}$$

α là góc quay đo được trên máy ở nhiệt độ t^o với ánh sáng D của natri đối với một dung dịch có bề dày để ánh sáng đi qua là *l* dm chứa *a* gam chất quang hoạt trong V ml dung dịch.

2. Nguyên tử cacbon bất đối

Phân tử CH_4 có dạng một tứ diện đều do đó có nhiều yếu tố đối xứng (một tâm, bốn trục và sáu mặt phẳng đối xứng). Nếu thay thế dần một, hai rồi ba nguyên tử H lần lượt bằng F, Br rồi Cl thì các yếu tố đối xứng sẽ giảm nhanh, và CHBrClF không còn yếu tố đối xứng nào cả. Trong trường hợp này nguyên tử C được gọi là *bất đối xứng* hay *bất đối*, kí hiệu C^*.

Cacbon bất đối là nguyên tử cacbon nối với bốn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau C^*abcd *(*$a \neq b \neq c \neq d$*).* Thí dụ :



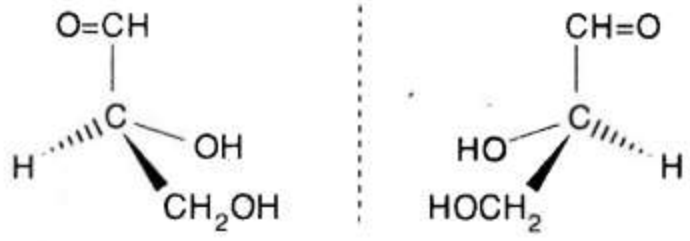
3. Đồng phân quang học. Phân tử có một C^*

Như đã biết (x. §I-4, tr. 32), khi có nguyên tử cacbon bất đối (C^*) phân tử có thể tồn tại ở hai dạng đối xứng nhau qua một mặt phẳng như một vật đối với ảnh của nó trong gương. Hai dạng đối xứng này không thể lồng chập với nhau được, tương tự như hai bàn tay của một người*). Thí dụ, glixerandehit $CH_2OH-C^*H(OH)-CH=O$.

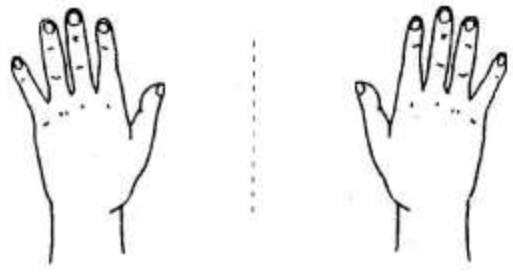
---

* Đặc tính của một phân tử hay một vật và ảnh gương của nó không thể lồng chập nhau được, gọi là *tính không trùng vật–ảnh* (chirality). Các yếu tố gây nên tính không trùng vật–ảnh có thể là : nguyên tử bất đối (thí dụ C^*), phân tử bất đối và tinh thể bất đối. Nguyên tử bất đối có thể là C^*, Si^*, N^*, v.v... còn phân tử bất đối có thể hệ chứa một số chẵn nối đôi liền như abC=C=Cab, hệ hợp chất spiro, v.v...

Mặt phẳng đối xứng



(–)-Glixeranđehit (+)-Glixeranđehit



Bàn tay trái Bàn tay phải

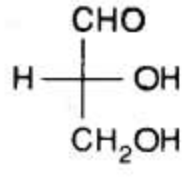
Hai dạng trên của glixeranđehit có tính chất lí-hoá nói chung giống hệt nhau, chỉ khác nhau ở tính quang hoạt : một dạng làm quay mặt phẳng phân cực sang bên phải ($[\alpha]_D^{20} = +8,7^o$) còn một dạng làm quay sang trái ($[\alpha]_D^{20} = -8,7^o$). Hai dạng đó được gọi là những *đồng phân quang học* của nhau. Hai dạng này chỉ khác nhau về dấu của năng suất quay cực [α], nên được gọi là hai *đồng phân quang học đối quang* hay hai **chất đối quang** hay là hai **enantiome**.

Trong quá trình tổng hợp các hợp chất hữu cơ chứa C^*, người ta thường gặp hai chất đối quang tồn tại ở dạng tập hợp với số mol như nhau. Tập hợp đó được gọi là **biến thể raxemic**. Thí dụ (±)-glixeranđehit. Lẽ đương nhiên, biến thể raxemic không có tính quang hoạt ($[\alpha]_D = 0$) vì có sự bù trừ về năng suất quay cực giữa hai chất đối quang.

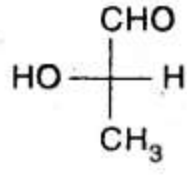
Để phân biệt các đồng phân quang học và biến thể raxemic ngoài cách ghi thêm các dấu + (đối với đồng phân làm quay mặt phẳng phân cực sang bên phải) dấu – (đối với trường hợp ngược lại) và dấu ± (đối với biến thể raxemic – không quang hoạt) người ta còn dùng một trong hai cách sau :

a) Dùng kí hiệu D/L

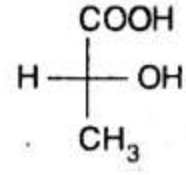
Kí hiệu D dùng cho (+)-glixeranđehit và những đồng phân của các chất khác mà có cấu trúc không gian tương tự, bất kể dấu của [α] ; còn kí hiệu L dùng cho (–)-glixeranđehit và các chất đồng phân tương tự. Thí dụ :



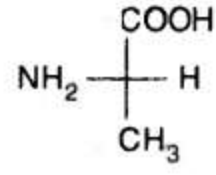
,D-Glixeranđehit
hay D-(+)-glixeranđehit



L-Glixeranđehit
hay L-(+)-glixeranđehit



Axit D-lactic
hay D-(–)-lactic



L-Alanin
hay L-(+)-Alanin

Chữ D nói lên rằng nhóm thế (OH, NH_2...) ở phía bên phải trên công thức Fiso, còn chữ L thì ngược lại.

b) Dùng kí hiệu R/S

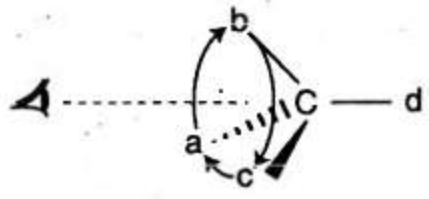
Trước hết, bốn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở C^* được sắp xếp theo trình tự giảm dần độ hơn cấp $a > b > c > d$. Việc xác định độ hơn cấp phải dựa theo số hiệu nguyên tử Z của các nguyên tử liên kết trực tiếp với C^* như đã trình bày ở Bài đọc thêm số IIId. Thí dụ :

$$-Br > -Cl > -SH > -OH > -NH_2 > -CH_3$$

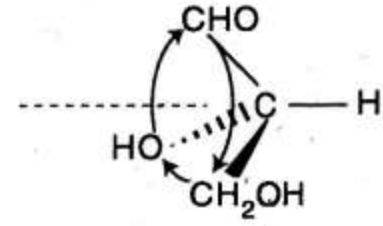
$$-CH_2Br > -CH_2Cl > -CH_2OH > -CH_2NH_2 > -CH_2CH_3$$

$$-COOH > -CH{=}O > -CH_2OH > -CH_2{-}CH_3 > -CH_2H > H$$

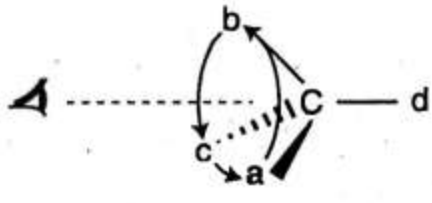
Sau khi đã so sánh độ hơn cấp thấy $a > b > c > d$ ta nhìn phân tử theo hướng $C^* - d$, *nếu thấy thứ tự $a > b > c$ đi theo chiều kim đồng hồ, ta nói rằng phân tử có cấu hình R ; trái lại nếu trình tự đó ngược với chiều kim đồng hồ, phân tử có cấu hình S :*



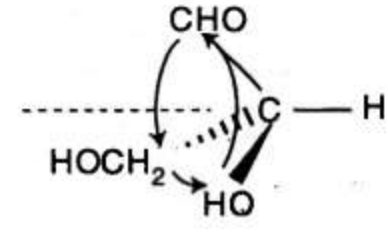
Cấu hình *R*



(R)-Glixeranđehit

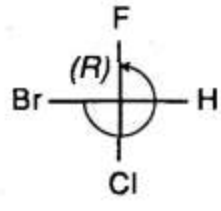


Cấu hình *S*

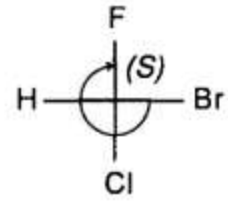


(S)-Glixeranđehit

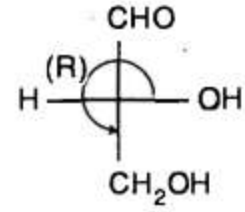
Chú ý rằng nếu nhìn vào công thức chiếu Fiso có liên kết C – *d* nằm ngang thì ở đồng phân *R* trình tự $a > b > c$ lại trái chiều kim đồng hồ, còn ở đồng phân *S* trình tự đó theo chiều ngược lại. Thí dụ :



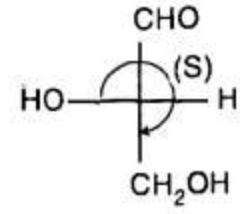
(R)-Bromoclorofluorometan



(S)-Bromoclorofluorometan



(R)-Glixeranđehit

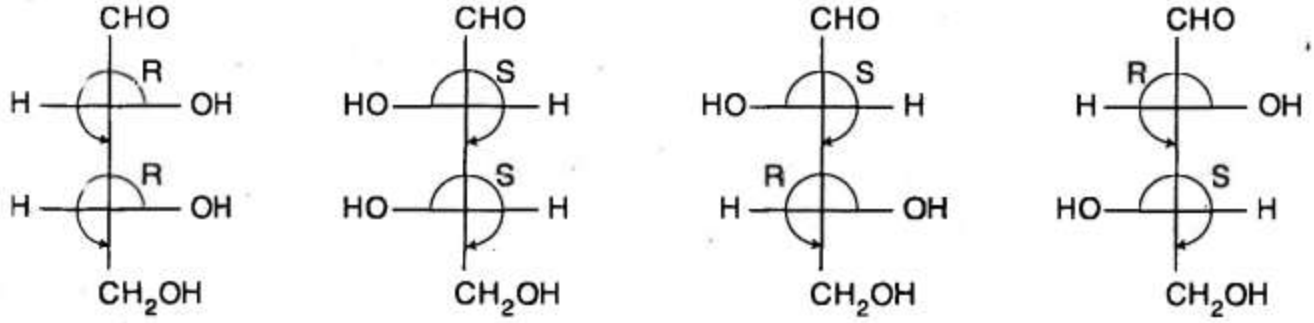


(S)-Glixeranđehit

4. Phân tử có hai C*

a) Phân tử có hai C khác nhau*

Khi phân tử có hai C* không giống nhau, thí dụ $CH_2OH–\dot{C}HOH–\dot{C}HOH–CH=O$, ta có bốn đồng phân (tức là 2^2 đồng phân) :



D-(–)-Erythrozơ (I) | L-(+)-Erythrozơ (II) | D-(+)-Threozơ (III) | L-(–)-Threozơ (IV)

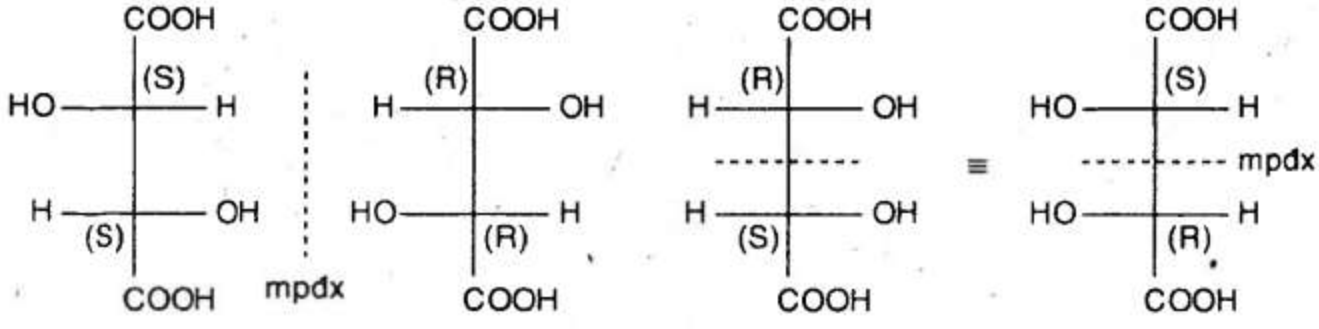
(I) và (II) là hai chất đối quang của nhau và có thể tạo ra một biến thể raxemic, (III) và (IV) cũng tương tự như vậy.

(I) đối với (III) và (IV) cũng như (II) đối với (III) và (IV) là những đồng phân quang học, nhưng không phải là đối quang của nhau, nên được gọi là những *đồng phân đi-a*. Các đồng phân *đi-a* có nhiều tính chất khác nhau như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tính tan, v.v...

Nói chung khi phân tử có n nguyên tử C^* khác nhau, thì sẽ có 2^n đồng phân quang học (bao gồm cả đồng phân đối quang và đồng phân đi-a).

b) Phân tử có hai C giống nhau*

Khi phân tử có hai C^* giống nhau, số đồng phân chỉ là ba, trong số đó có một đồng phân không quang hoạt do sự bù trừ về khả năng quay cực giữa hai nửa của một phân tử. Người ta gọi đồng phân không quang hoạt đó là *đồng phân meso*. Đồng phân *meso* không hoạt động quang học ($[\alpha] = 0$) do sự bù trừ nội phân tử. Thí dụ HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH (axit tactric) :



Axit (-)-tactric | Axit (+)-tactric | Axit mesotactric

Nói chung khi có n nguyên tử C^* giống nhau số đồng phân quang học sẽ ít hơn 2^n.

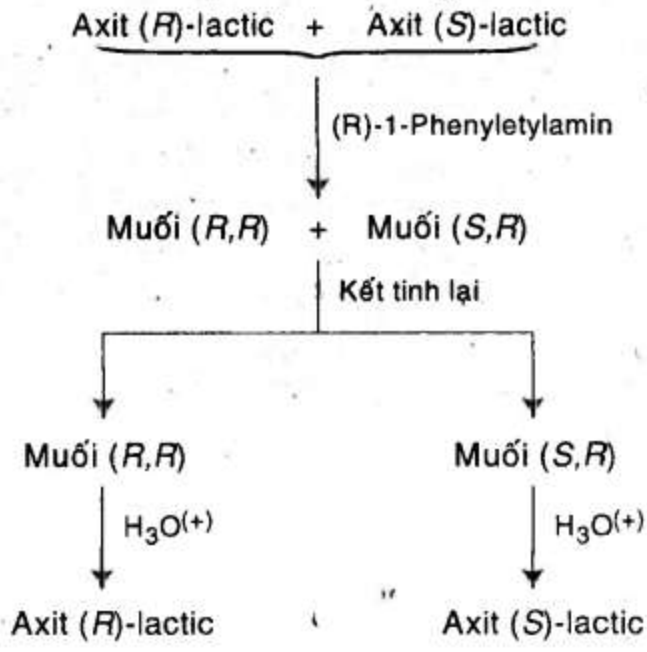
Nếu *n* là số lẻ, phân tử có thể chia thành hai nửa giống nhau về cấu tạo hoá học qua nguyên tử ở giữa mạch, số dạng quang hoạt sẽ là $2^{(n-1)} - 2^{(n-1)/2}$ còn số dạng *meso* không quang hoạt sẽ là $2^{(n-1)/2}$. Thí dụ $HOOC-\dot{C}H(OH)-\dot{C}H(OH)-\dot{C}H(OH)-COOH$ (n = 3), số dạng quang hoạt là 2, số dạng *meso* cũng là 2.

Nếu *n* là số chẵn, phân tử có thể chia thành hai nửa giống nhau về cấu tạo hoá học qua liên kết C–C ở giữa mạch, số dạng quang hoạt sẽ là $2^{(n-1)}$, còn số dạng *meso* sẽ là $2^{(n-2)/2}$. Ngoài thí dụ về axit tactric đã nêu ở trên, có thể viện dẫn thêm trường hợp $HOCH_2-\dot{C}H(OH)-\dot{C}H(OH)-\dot{C}H(OH)-\dot{C}H(OH)-CH_2OH$ (n = 4), ở đây có 8 dạng quang hoạt và 2 dạng *meso*.

5. Phương pháp hoá học tách riêng hai chất đối quang từ một biến thể raxemic

Để tách riêng từng đối quang từ một biến thể rexemic bằng phương pháp hoá học, nguyên tắc chung là chuyển hoá hỗn hợp hai chất đối quang (có tính chất giống nhau không thể tách bằng các phương pháp thông thường) thành hỗn hợp hai chất đồng phân đi-a (có tính chất vật lí khác nhau, có thể tách ra bằng phương pháp thông thường, như kết tinh lại chẳng hạn).

Thí dụ : muốn tách hỗn hợp raxemic gồm axit (*R*)-lactic và axit (*S*)-lactic, người ta cho hỗn hợp đó tác dụng với một amin quang hoạt, như (*R*)-1-phenyletylamin chẳng hạn. Khi ấy sinh ra một hỗn hợp hai muối là đồng phân đi-a của nhau, có tính tan khác nhau trong nước, nên có thể dùng phương pháp kết tinh lại để tách riêng ra, sau đó xử lí với axit vô cơ để được hai đối quang của axit lactic :



Để tách hỗn hợp raxemic là amin người ta dùng axit hữu cơ quang hoạt (axit lactic, axit malic, v.v...). Để tách hỗn hợp raxemic là amino axit, trước hết người ta "khoá" nhóm amino, sau đó áp dụng phương pháp tách như đối với axit.

Chương IX

DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC. LIPIT

§IX-1 DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC. ESTE

Các dẫn xuất ở nhóm chức -COOH của axit cacboxylic là những sản phẩm thay thế nhóm -OH hoặc cả nhóm -OH lẫn nguyên tử oxi mang nối đôi, bằng một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác. Đó là este R–CO–OR', clorua axit R–CO–Cl, anhiđrit axit R–CO–O–COR, amit R–CO–NH_2, nitrin R–C≡N, v.v... Trọng tâm của bài này là các este.

I. ESTE

1. Định nghĩa và danh pháp

Este của axit cacboxylic là sản phẩm thay thế nhóm -OH ở nhóm cacboxyl của axit bằng nhóm -OR' (R' là gốc hiđrocacbon no, không no hoặc thơm). Thí dụ :

$H-CO-OC_2H_5$	$CH_3-CO-OC_6H_5$	$o\text{-}C_6H_4(COOCH_3)_2$
Etyl fomat (Etyl metanoat)	Phenyl axetat (Phenyl etanoat)	Đimetyl phtalat

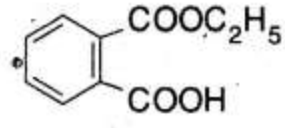
Ngoài este của axit hữu cơ, còn có este của axit vô cơ, (gốc axit vô cơ liên kết cộng hóa trị với gốc hiđrocacbon), thí dụ : C_2H_5–ONO_2 etyl nitrat, $(CH_3O)_2SO_2$ đimetyl sunfat, v.v...

Cách gọi tên este tương tự cách gọi tên các muối chỉ thay tên của cation bằng tên của gốc hiđrocacbon R' (xem thí dụ ở trên).

Các este không toàn phần của điaxit (este axit, este muối) có tên gọi theo cách tương tự este trung hoà và muối axit, với các từ theo trình tự sau : cation (este muối), nhóm ankyl hoặc aryl, hiđro (este axit), anion. Thí dụ :

CH_3–O–CO–CH_2CH_2–COONa

Natri metyl sucxinat



Etyl hiđro phtalat

2. Tính chất vật lí

Este của các axit cacboxylic đầu dãy đồng đẳng là những chất lỏng dễ bay hơi, thường có mùi thơm của hoa quả. Thí dụ : metyl fomat có mùi táo, isoamyl axetat $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ có mùi chuối, butyl butirat $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ có mùi dứa, geranyl axetat $CH_3COOC_{10}H_{17}$ có mùi hoa hồng... ; chính các este đó làm cho hoa, quả chín có mùi thơm.

Este sôi ở nhiệt độ thấp hơn axit cacboxylic tương ứng vì giữa các phân tử este không có liên kết hiđro. Thí dụ : $HCOOCH_3$ 31,5°C, $CH_3COOC_2H_5$ 76°C ; trong khi đó CH_3COOH 118,2°C, $CH_3CH_2CH_2COOH$ 163,5°C.

Este thường nhẹ hơn nước, ít tan hoặc không tan trong nước (thí dụ độ tan g/100g H_2O : $HCOOCH_3$ 30,4 ; $CH_3COOC_2H_5$ 8,6 ; $C_6H_5COOC_2H_5$ 0,08), nhưng lại hòa tan được nhiều loại chất hữu cơ như chất béo, parafin, một số chất dẻo, v.v...

3. Tính chất hóa học

a) Các phản ứng của nhóm chức este

• *Thủy phân :*

Tính chất hóa học quan trọng nhất của este là phản ứng thủy phân tạo thành axit cacboxylic và ancol (hoặc phenol) :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + H-OH \rightleftharpoons R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R'-OH$$

Este — Nước — Axit cacboxylic — Alcol (hoặc phenol)

Thủy phân este chính là quá trình nghịch của phản ứng este hóa. Cơ chế của phản ứng thủy phân este chính là chiều nghịch của cơ chế este hóa (x. §VIII-3). Phản ứng thủy phân este không những thuận nghịch mà còn rất chậm. Nếu ta trộn 1 mol etyl axetat với 1 mol nước thì sau một thời gian dài sẽ đạt tới trạng thái cân bằng, khi ấy chỉ còn 2/3 mol etyl axetat và 2/3 mol nước, mặt khác sinh ra 1/3 mol axit axetic và 1/3 mol ancol etylic.

Để chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành axit và ancol, ta dùng một lượng dư nước :

$$CH_3-CO-OC_2H_5 + H-OH \rightleftharpoons CH_3-COOH + C_2H_5-OH$$

Để tăng tốc độ phản ứng thủy phân, ta đun nóng hỗn hợp phản ứng với chất xúc tác axit (H_2SO_4, HCl...).

Cũng nhằm mục đích tăng tốc độ phản ứng và nhất là làm cho phản ứng diễn ra một chiều, ta đun este với dung dịch kiềm :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR + OH^{(-)} \xrightarrow[t^\circ]{\text{nước}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{(-)} + R'OH$$

Phản ứng thủy phân este trong môi trường kiềm được gọi là *phản ứng xà phòng hóa.*

Cơ chế của phản ứng xà phòng hóa este etyl axetat :

$$HO^{(-)} + CH_3-\overset{\delta^+}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-OC_2H_5 \rightleftharpoons \left[CH_3-\underset{\underset{O^{(-)}}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-OC_2H_5\right] \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + C_2H_5O^{(-)}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{(-)} + C_2H_5OH$$

Các giai đoạn đầu của cơ chế phản ứng này là thuận nghịch, song giai đoạn cuối cùng (axit tác dụng với bazơ mạnh) là bất thuận nghịch, nên *toàn bộ phản ứng là bất thuận nghịch.* Vì vậy, ta không thể thực hiện phản ứng este hóa trong môi trường kiềm.

Tương tự phản ứng thủy phân, este có thể tác dụng với amoniac sinh ra amit theo sơ đồ :

$$R-CO-OR' + NH_3 \longrightarrow R-CO-NH_2 + R'OH$$

Este Amit

• *Tác dụng với hợp chất cơ magie :*

Phản ứng của este với hợp chất cơ magie sinh ra ancol bậc ba :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' \xrightarrow[-R'OMgX]{R''MgX} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' \xrightarrow{R''MgX} R-\underset{\underset{OMgX}{|}}{\overset{\overset{R''}{|}}{C}}-R'' \xrightarrow{H_3O^{(+)}} R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R''}{|}}{C}}-R''$$

Thí dụ :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + 2C_6H_5MgBr \xrightarrow{\text{ete}} \ldots \xrightarrow{H_3O^{(+)}} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}(C_6H_5)_2$$

Etyl axetat Phenylmagie bromua 1,1-Diphenyletanol

• *Khử nhóm chức este :* Este không những có thể bị khử bởi $LiAlH_4$ như axit cacboxylic, mà còn bị khử bởi natri + etanol, hoặc bằng hiđro trên bề mặt chất xúc tác "đồng cromit". Tất cả những phản ứng đó đều tạo ra ancol bậc một (từ gốc axyl) :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' \xrightarrow{[H]} R-CH_2-OH + R'OH$$

Thí dụ :

$$\begin{matrix} CH-[CH_2]_7COOC_4H_9 \\ \| \\ CH-[CH_2]_7-CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{Na + C_2H_5OH} \begin{matrix} CH-[CH_2]_7-CH_2OH \\ \| \\ CH-[CH_2]_7-CH_3 \end{matrix} + C_4H_9OH$$

Butyl oleat — Ancol oleylic — Ancol butylic

b) Phản ứng của H_α

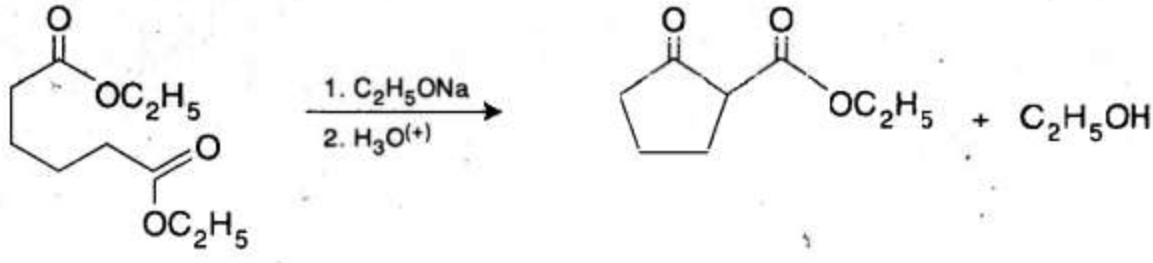
• *Ngưng tụ Claisen :* Nhờ tác dụng của một bazơ mạnh không nước như C_2H_5ONa hai phân tử este có thể ngưng tụ với nhau tạo thành β-xeto este (hay 3-oxoeste). Thí dụ :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H_3O^{(+)}]{1.\ C_2H_5ONa} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + C_2H_5OH$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[2.H_3O^{(+)}]{1.C_2H_5ONa}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Phản ứng ngưng tụ Claisen nội phân tử sẽ cho β-xeto este vòng ; khi ấy phản ứng có tên là *đóng vòng Đicman*. Thí dụ :



• *Tổng hợp malonic :* Nhờ tác dụng của C_2H_5ONa và ankyl halogenua, nguyên tử H_α của đietyl malonat có thể bị thay thế bởi một nhóm ankyl :

$$R-X + H-CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[-HX]{C_2H_5ONa} R-CH(COOC_2H_5)_2$$

Từ đieste sinh ra đem thuỷ phân và đecacboxyl hoá sẽ thu được axit cacboxylic RCH_2COOH (gọi là tổng hợp malonic x. §VIII-3).

c) Phản ứng của gốc hiđrocacbon không no

• *Phản ứng cộng :* Este của các axit không no có thể tham gia phản ứng cộng. Thí dụ :

$$\begin{matrix} CH\text{-}(CH_2)_7COOC_4H_9 \\ \| \\ CH\text{-}(CH_2)_7CH_3 \end{matrix} + H_2 \xrightarrow[t^o]{Ni} CH_3\text{-}(CH_2)_{16}COOC_4H_9$$

Butyl oleat — Butyl stearat

• *Phản ứng trùng hợp :* Este của các axit không no đơn giản (axit acrilic, axit metacrilic,...) tham gia phản ứng trùng hợp tạo thành polime. Thí dụ :

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOCH_3 \longrightarrow \left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3OCO}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}\right)_n$$

Metyl metacrilat — Poli(metyl metacrilat)

4. Ứng dụng và điều chế

a) Ứng dụng

Este của các axit thấp và ancol thấp như etyl axetat, butyl axetat... được dùng làm dung môi, nhất là dung môi pha sơn.

Một số este được dùng làm hương liệu vì chúng có mùi thơm. Thí dụ : etyl fomat có mùi đào và táo, benzyl axetat có mùi hoa nhài, hex-2-enyl axetat là chất thơm trong túi thơm của con cà cuống.

Các este không no như vinyl axetat, metyl metacrilat là những monome quan trọng trong tổng hợp polime. Polieste của axit terephtalic p-$C_6H_4(COOH)_2$ và etylen glicol dùng để chế tạo tơ terilen.

Trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ người ta dùng các este như etyl axetat, đietyl malonat, v.v...

Trong lĩnh vực nông nghiệp người ta dùng nhiều este phức tạp làm chất phòng trừ dịch hại và kích thích sinh trưởng cho cây trồng, mà quan trọng hơn cả là hai nhóm este piretrin và giberelin.

b) Điều chế

• Tác dụng của axit cacboxylic và ancol (x. §VIII-2).

• Tác dụng của clorua axit hoặc anhiđrit axit với ancol hoặc phenol (xem mục II dưới đây).

• Tác dụng của muối cacboxylat kim loại với dẫn xuất halogen. Thí dụ :

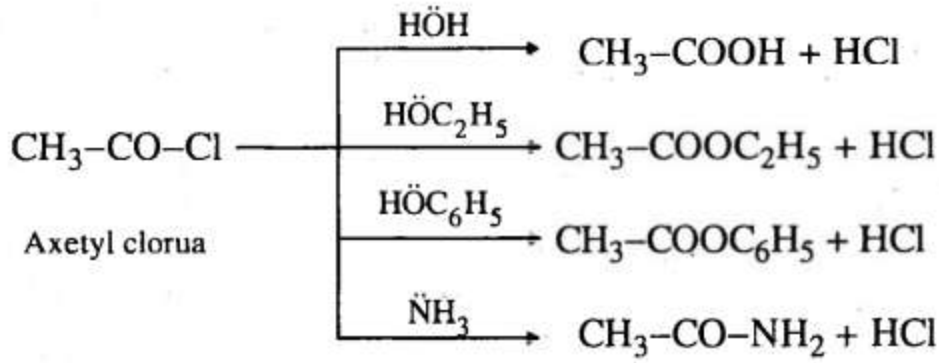
$$CH_3COOAg + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + AgBr$$

II.TÍNH CHẤT CỦA CLORUA AXIT VÀ ANHIĐRIT AXIT

Công thức chung : R–CO–Z ; Z là Cl đối với clorua axit, và Z là O–COR đối với anhiđrit axit. Đó là những loại hợp chất hữu cơ hoạt động hóa học rất mạnh.

1. Phản ứng thay thế Z

R–CO–Z có thể tác dụng với nhiều chất nucleophin khác nhau như $\ddot{H}OH$, $H\ddot{O}R'$, $H\ddot{O}Ar$, $\ddot{N}H_3$, v.v... lần lượt sinh ra axit cacboxylic RCOOH, este RCOOR' và RCOOAr, amit $RCONH_2$, v.v... Thí dụ :

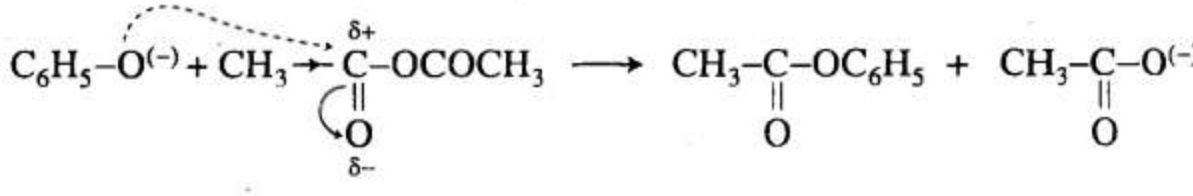


Trong những phản ứng thế như trên, clorua axit có khả năng phản ứng cao nhất trong dãy các dẫn xuất của axit. Khả năng đó giảm theo thứ tự sau :

$$\underset{\text{Clorua axit}}{R–CO–Cl} > \underset{\text{Anhiđrit axit}}{R–CO–OCOR} > \underset{\text{Este}}{R–COOR'} > \underset{\text{Amit}}{R–CO–NH_2}$$

Vì vậy, trong khi axit cacboxylic không thể tác dụng với phenol tạo thành este, thì anhiđrit axit và clorua axit có thể phản ứng được. Trong những trường hợp như vậy người ta thường thực hiện phản ứng trong môi trường kiềm (ở lạnh) để tăng khả năng phản ứng của phenol. Thí dụ :

$$C_6H_5–OH \xrightarrow{OH^{(-)}} C_6H_5–O^{(-)}$$



Anhiđrit axetic cũng dễ dàng phản ứng với glixerol (x. §VI-2), với glucozơ và xenlulozơ (x. §X-1 và §X-4) sinh ra các este tương ứng.

Do có khả năng phản ứng cao theo trình tự nêu ở trên từ anhiđrit axit và clorua axit có thể điều chế este và amit ; song quá trình ngược lại thì không thể thực hiện trực tiếp được.

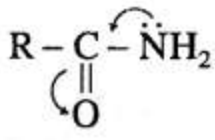
2. Phản ứng khử

Tương tự axit cacboxylic và este, clorua axit và anhiđrit axit có thể bị khử bởi $LiAlH_4$ tạo thành ancol bậc một.

III. TÍNH CHẤT CỦA AMIT

1. Tính chất axit–bazơ

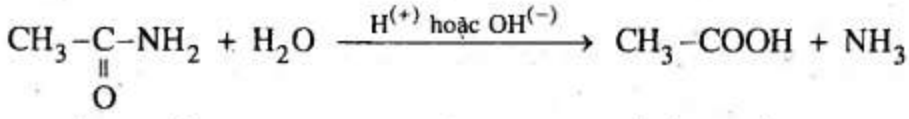
Mặc dù có nhóm amino trong phân tử, amit không có tính bazơ như amin, vì có sự liên hợp giữa nhóm amino và nhóm cacbonyl :



Thực ra amit chỉ là *bazơ rất yếu* (tác dụng với HBr khan tạo thành muối rất dễ thủy phân) và đồng thời là *axit rất yếu* (tác dụng với Na tạo thành RCONHNa).

2. Phản ứng thủy phân

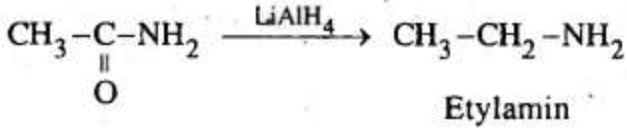
Amit bị thủy phân nhờ chất xúc tác axit hoặc bazơ, sinh ra axit cacboxylic tương ứng. Thí dụ :



Axetamit — Axit axetic

3. Phản ứng khử

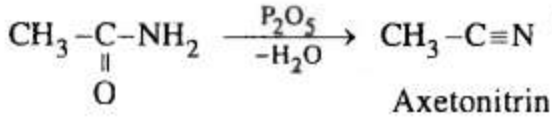
Amit bị khử thành amin nhờ tác dụng của $LiAlH_4$ hoặc hiđro. Thí dụ :



Etylamin

3. Phản ứng tách nước (đehiđrat hóa)

Khi có tác dụng của P_2O_5, amit bị tách nước sinh ra nitrin. Thí dụ :



Axetonitrin

4. Phản ứng tạo thành amin (phản ứng Hopman)

Khi cho amit tác dụng với brom (hoặc clo) trong môi trường kiềm ta thu được amin và muối cacbonat. Thí dụ :

$$CH_3-CO-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \xrightarrow{\text{nước}} CH_3-NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

Axetamit — Metylamin

Phản ứng này được dùng để điều chế amin bậc một.

IV– MỐI LIÊN QUAN GIỮA HIĐROCACBON VÀ CÁC CHỨC HỮU CƠ

Giữa các hiđrocacbon và các chức hữu cơ có mối liên quan mật thiết, vì từ một hợp chất hữu cơ thuộc loại này ta có thể chuyển hóa thành hợp chất thuộc loại khác bằng một hay nhiều phản ứng hóa học (x. Hình IX-1).

BÀI TẬP

IX-1 a) Nêu định nghĩa : este, clorua axit, anhiđrit axit, amit.

b) Nêu tên các hợp chất sau đây : $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$; CH_3CH_2CO-Cl ; $(CH_3CH_2CO)_2O$; $CH_3CH_2CO-NH_2$.

c) Viết công thức cấu tạo của : benzyl axetat ; benzoyl clorua ; anhiđrit benzoic ; fomamit.

IX-2 Cho C_6H_5-CO-Z (Z = OH, Cl, $OCOC_6H_5$) tác dụng với C_2H_5OH.

a) Viết các phương trình phản ứng.

b) Phản ứng nào xảy ra nhanh nhất ? Tại sao ?

c) Phản ứng nào xảy ra chậm nhất ? Nêu điều kiện phản ứng và cơ chế của phản ứng đó.

IX-3 Cho hai este $CH_2 = CH-COOCH_3$ và $CH_3COOCH = CH_2$. Viết các phương trình phản ứng :

a) Thủy phân ;

b) Trùng hợp ;

c) Khử bằng H_2 trên chất xt Ni ;

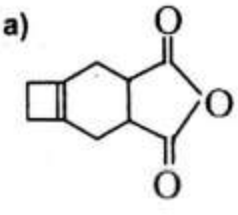
d) Khử bằng Na và C_2H_5OH.

IX-4 Este **A** ($C_6H_{12}O_2$) có tính quang hoạt. Thuỷ phân hoàn toàn 11,6 gam **A** trong dung dịch kiềm ; sau khi phản ứng kết thúc, lắc hỗn hợp thu được với đietyl ete. Tách lấy lớp ete, làm khô rồi đuổi hết ete thì được một chất lỏng có tính quang hoạt với khối lượng 7,4 gam. Dung dịch kiềm thu được sau khi đã tách lấy lớp ete không có tính quang hoạt.

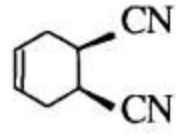
Hãy xác định cấu tạo và gọi tên **A**.

IX-6 Cần dùng những hoá chất gì để tổng hợp các hợp chất sau đây bằng phản ứng Đinxơ-Anđơ :

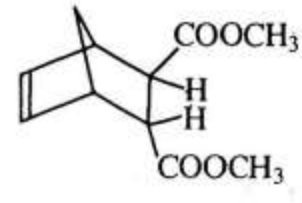
a)

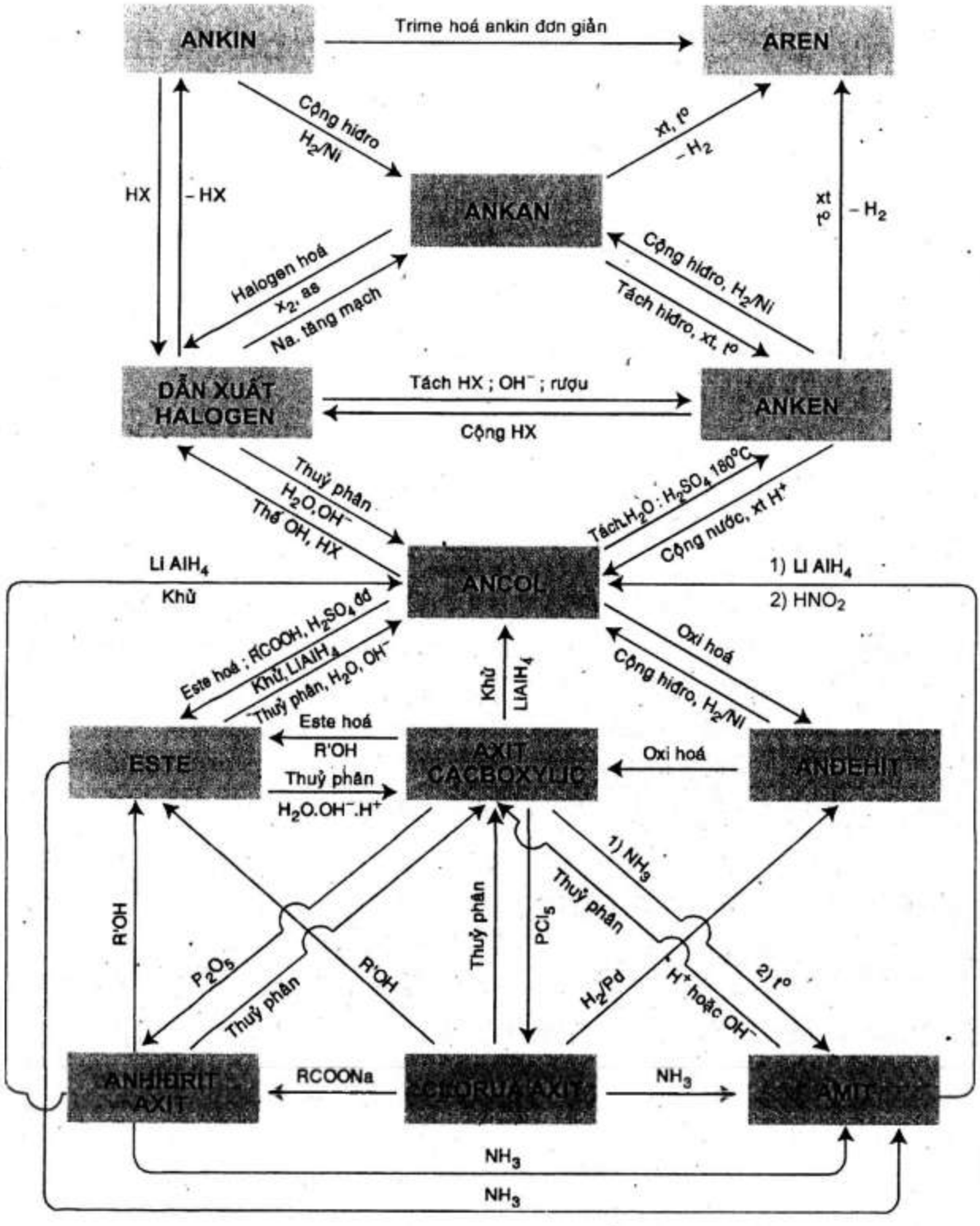


b)



c)





Hình IX-1 Sơ đồ chuyển hoá qua lại giữa hiđrocacbon và các chức hữu cơ.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ IXa

MỘT SỐ PHẢN ỨNG CHUYỂN VỊ Ở DẪN XUẤT CỦA AXIT CACBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT CỦA XETON

1. Chuyển vị Hopman ở amit của axit cacboxylic

Dưới tác dụng của brom trong dung dịch kiềm hoặc hipobromit kiềm, amit tham gia phản ứng tạo thành amin :

$$R-CO-NH_2 + Br_2 + 4HO^{(-)} \longrightarrow R-NH_2 + 2Br^{(-)} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

Amit — Amin

Thí dụ :

$$(CH_3)_3CCH_2CONH_2 \xrightarrow[H_2O]{Br_2,NaOH} (CH_3)_3CCH_2NH_2$$

3,3-Đimetylbutanamit — 2,2-Đimetylpropanamin (94%)

$$CH_3[CH_2]_4CONH_2 \xrightarrow[H_2O]{Br_2,NaOH} CH_3[CH_2]_4NH_2$$

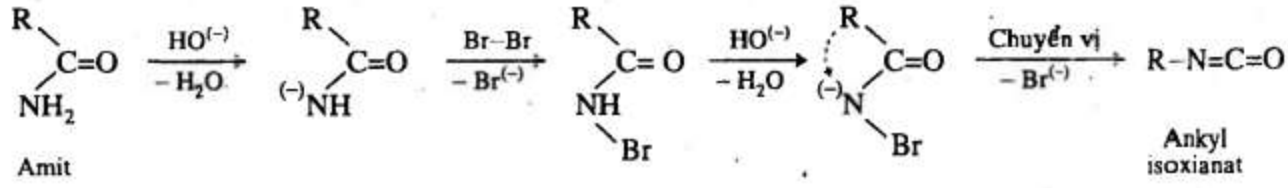
Hexanamit — Pentan-1-amin (85%)

Cũng có khi người ta thay brom/kiềm bằng clo/kiềm. Thí dụ : phentermin là một dược phẩm dùng để kích thích ngon miệng được tổng hợp theo phản ứng sau :

$$C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CONH_2 \xrightarrow[H_2O]{Cl_2,NaOH} C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-NH_2$$

2,2-Đimetyl-3-phenylpropanamit — Phentermin

Cơ chế của phản ứng chuyển vị Hopman như sau :

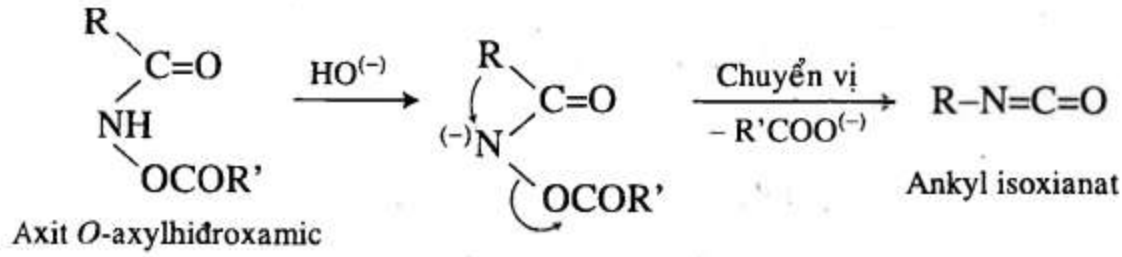


$$R-N=C=O \xrightarrow{HOH} R-NH-\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{2HO^{(-)}} R-NH_2 + CO_3^{2-}$$

Ankyl isoxianat — Amin

Có một số phản ứng tương tự phản ứng chuyển vị Hopman ở chỗ cũng có chuyển vị sinh ra ankyl isoxianat. Thí dụ :

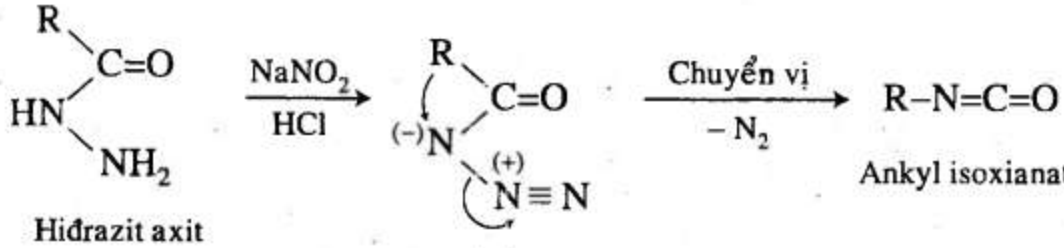
• ***Chuyển vị Lossen :***



Axit *O*-axylhiđroxamic

Ankyl isoxianat

• ***Chuyển vị Curtius :***



Hiđrazit axit

Azit

Ankyl isoxianat

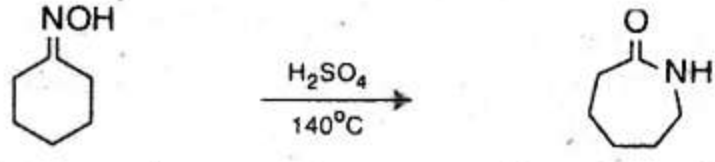
2. Chuyển vị Becman

Dưới tác dụng của chất xúc tác (H_2SO_4, CF_3COOH, $SOCl_2$, PCl_5,...) oxim của xeton (xetoxim) RR'C=NOH được chuyển hoá thành amit *N*-thế :

$$RR'C=NOH \xrightarrow{xt} RCONHR' \text{ hoặc } R'CONHR$$

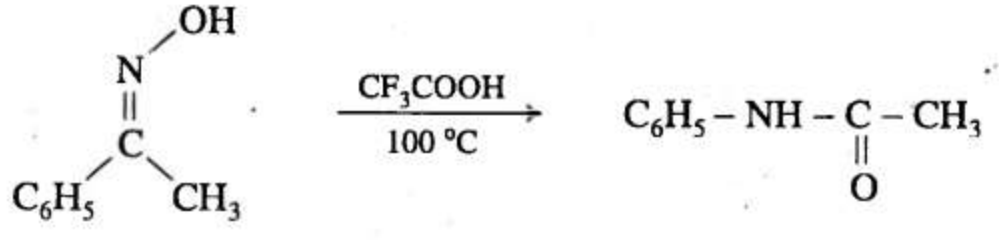
Xetoxim — Amit *N*-thế

Thí dụ :



Xiclohexanon oxim

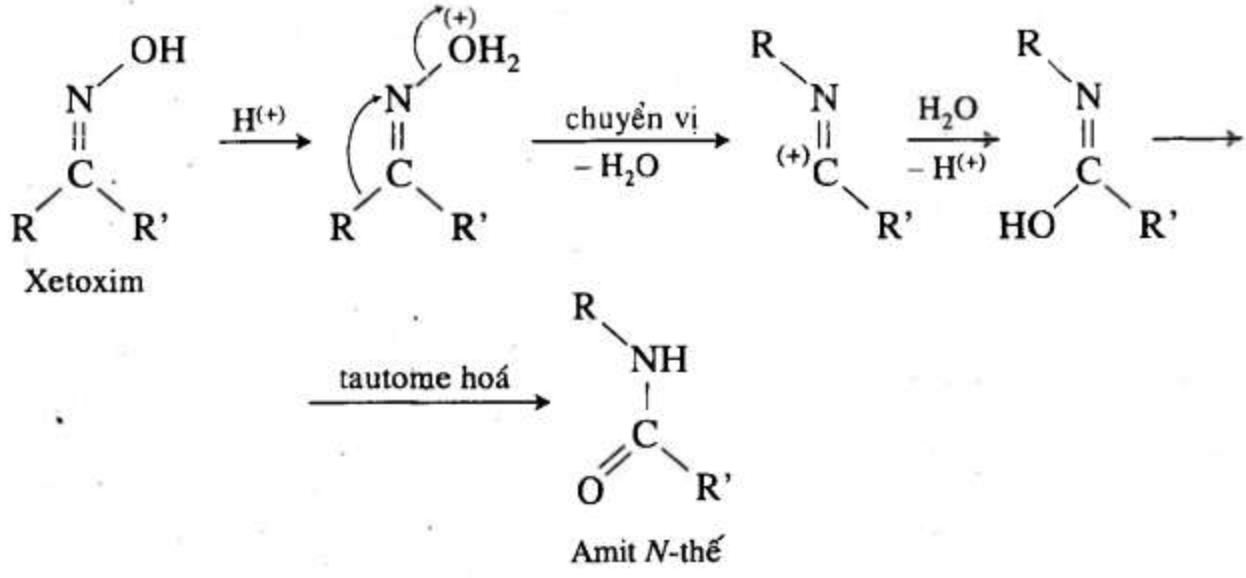
ε-Caprolactam (95%)



(*E*)-Axetophenon oxim

Axetanilit (91%)

Cơ chế của phản ứng chuyển vị Becman như sau :



Xetoxim

Amit *N*-thế

Như vậy, nhóm R ở vị trí *anti* đối với nhóm OH đã tham gia chuyển vị.

§IX-2 LIPIT

Tên gọi "lipit" xuất phát từ tiếng Hi Lạp *lipos* có nghĩa là chất béo. Đó là những hợp chất hữu cơ – thành phần cơ bản của tế bào sống, bao gồm dầu mỡ và những este có tính chất lí hóa tương tự như dầu mỡ, như không tan trong nước mà tan trong các dung môi không phân cực như ete, benzen...

Có thể phân chia lipit thành hai nhóm lớn :

• *Lipit đơn giản :* Đó chỉ là este của ancol và axit béo hoặc ancol của hệ tetraxiclic, bao gồm triglixerit, sáp và steroit.

• *Lipit phức tạp :* Trong thành phần phân tử lipit phức tạp, ngoài các gốc ancol và axit béo còn các gốc khác như gốc axit photphoric, cholin, cacbohiđrat.

I. TRIGLIXERIT (CHẤT BÉO)

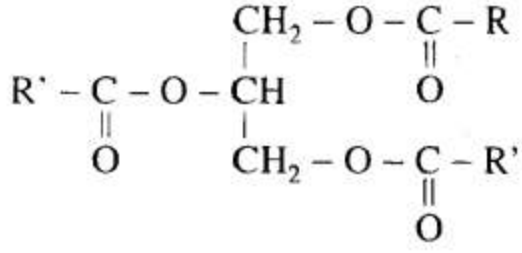
1. Trạng thái thiên nhiên

Triglixerit là chất béo dự trữ quan trọng ở động vật (mỡ) và thực vật (dầu).

Ở động vật, lipit tập trung nhiều nhất trong mô mỡ ; thành phần mô mỡ gồm 70–97% là mỡ. Ở thực vật, glixerit có nhiều trong hạt và quả các cây có dầu như lạc, dừa, vừng... Hàm lượng dầu (theo khối lượng khô) của hạt lạc là 40–60%, hạt vừng 48–63%, cùi dừa già ~42%.

2. Cấu trúc và danh pháp

Triglixerit là những trieste của glixerol và các axit béo, có công thức cấu tạo :



R, R' và R'' là gốc hiđrocacbon của axit béo, chúng có thể giống nhau (triglixerit thuần nhất) hoặc khác nhau (triglixerit hỗn tạp). Khi thủy phân triglixerit, các axit béo sẽ được giải phóng. Thường, đó là các axit béo *mạch không phân nhánh*, có *số chẵn nguyên tử cacbon* từ 12 đến 22, đặc biệt hay gặp là các axit có 16 hoặc 18 nguyên tử cacbon, ít khi gặp axit có 12 cacbon hoặc ít cacbon hơn (thí dụ axit lauric $C_{11}H_{23}COOH$ trong thành phần dầu dừa). Gốc hiđrocacbon của axit béo có thể là no (các axit lauric, panmitic, stearic...) hoặc không no do sự có mặt một hay nhiều nối đôi không liên hợp và ở dạng *cis* (thí dụ các axit oleic, linoleic, linolenic, arachiđonic...).

Công thức cấu tạo của các axit béo không no hay gặp như sau :

$CH_3[CH_2]_5\overset{cis}{CH=CH}[CH_2]_7COOH$: Axit panmitoleic hay *cis*-hexađek-9-enoic (có trong mỡ động vật và dầu thực vật).

$CH_3[CH_2]_7\overset{cis}{CH=CH}[CH_2]_7COOH$: Axit oleic hay *cis*-octađek-9-enoic (có trong mỡ động vật và dầu thực vật, nhất là dầu oliu).

$CH_3[CH_2]_7\overset{cis}{CH=CH}[CH_2]_{17}COOH$: Axit nevonic hay *cis*-octacos-19-enoic (có trong mỡ tủy và mỡ não).

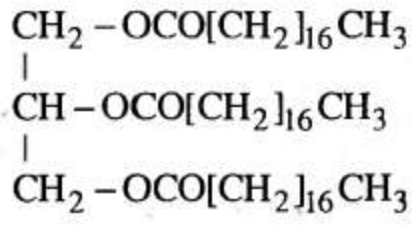
$CH_3-[CH_2]_5-CH(OH)-CH_2-\overset{cis}{CH=CH}[CH_2]_7-COOH$: Axit rixinoleic hay *cis*-12-hiđroxi octađek-9-enoic (có trong dầu thầu dầu).

$CH_3[CH_2]_4\overset{cis}{CH=CH}-CH_2-\overset{cis}{CH=CH}[CH_2]_7COOH$: Axit linoleic hay *cis, cis*-octađeca-9,12-đienoic (có trong dầu thực vật cùng với axit oleic).

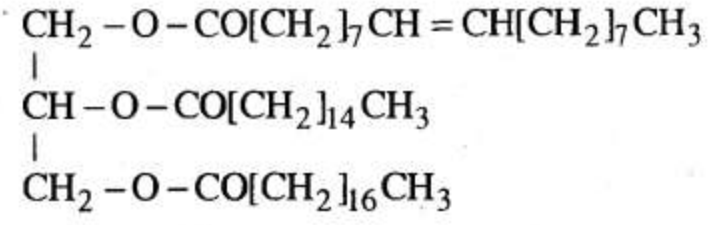
$CH_3CH_2\overset{cis}{C}H=CHCH_2\overset{cis}{C}H=CHCH_2\overset{cis}{C}H=CH[CH_2]_7COOH$: Axit linolenic hay *cis, cis, cis*-octađeca-9,12,15-trienoic (có trong mỡ và dầu thực vật).

$CH_3[CH_2]_4[\overset{cis}{C}H=CHCH_2]_4[CH_2]_2COOH$: Axit arachidonic hay *cis*-icosa-5,8,11,14-tetraenoic (có trong hạt lạc cùng với axit arachiđic $C_{19}H_{39}COOH$).

Theo IUPAC tên chung của triglixerit là *triaxylglixerol*. Nếu có các nhóm axyl khác nhau thì gọi tên từng nhóm theo trình tự bảng chữ cái, kèm theo chỉ số về vị trí của nhóm axyl. Thí dụ :



Tristearoylglixerol
(tên thông thường : tristearin)



1-Oleoyl-2-panmitoyl-3-stearoylglixerol
(tên thông thường : Oleopanmitostearin)

3. Tính chất vật lí

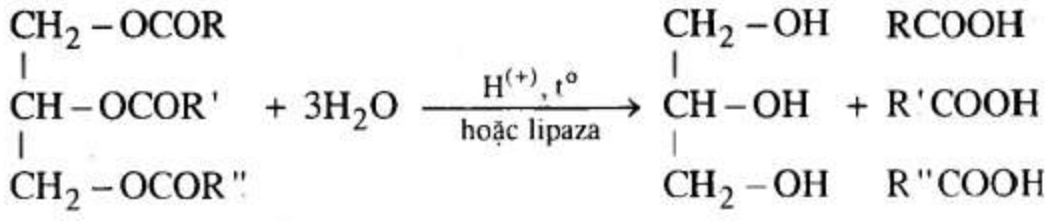
Trạng thái vật lí của triglixerit phụ thuộc nhiều vào thành phần axit béo, cụ thể là vào chiều dài mạch cacbon và mức độ không no của gốc hiđrocacbon. Trong khi tristearin (tristearoylglixerol) và tripanmitin (tripanmitoylglixerol) là những chất rắn nóng chảy ở trên 70°C thì triolein (trioleoylglixerol) ở trạng thái lỏng ngay cả ở 0°C. Nhiều dầu thực vật ở thể lỏng vì hàm lượng các gốc axit không no khá cao, thí dụ trong dầu oliu, axit oleic chiếm tới 75%. Mỡ động vật thường có hàm lượng axit no khá cao nên thường ở thể rắn.

Triglixerit nhẹ hơn nước (D = 0,86÷0,97) và không tan trong nước, song trong những điều kiện nhất định (chẳng hạn khi có axit mật hoặc xà phòng) triglixerit có thể tạo nhũ tương bền trong nước.

4. Tính chất hóa học

a) Phản ứng thủy phân

Dưới tác dụng xúc tác của axit hoặc enzim lipaza, triglixerit bị thủy phân từng bước cho điglixerit và monoglixerit và cuối cùng cho glixerol cùng với các axit béo :



Trong công nghiệp, người ta thủy phân dầu mỡ trong một dụng cụ kín gọi là nồi hấp, ở nhiệt độ cao (220°C) và áp suất cao (25atm). Phản ứng thủy phân có tính thuận nghịch.

Nếu đun dầu mỡ với dung dịch NaOH ta được glixerol và hỗn hợp muối natri của axit béo (phản ứng *xà phòng hóa*), hỗn hợp muối đó được dùng để chế tạo xà phòng. Phản ứng xà phòng hóa diễn ra nhanh chóng và không thuận nghịch :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OCOR' \\ | \\ CH_2-OCOR'' \end{array} + 3NaOH \xrightarrow[\text{nước}]{t^o} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} \begin{array}{l} RCOONa \\ \\ R'COONa \\ \\ R''COONa \end{array}$$

b) Phản ứng hiđro hóa

Triglixerit lỏng thường chứa nhiều gốc axit không no. Khi cho triglixerit lỏng tác dụng với hiđro dưới áp suất cao, có mặt chất xúc tác Ni, ta sẽ được triglixerit rắn. Thí dụ :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCO[CH_2]_7CH=CH[CH_2]_7CH_3 \\ | \\ CH-OCO[CH_2]_7CH=CH[CH_2]_7CH_3 \\ | \\ CH_2-OCO[CH_2]_7CH=CH[CH_2]_7CH_3 \end{array} + 3H_2 \xrightarrow[p,\ t^o]{Ni} \begin{array}{l} CH_2-OCO[CH_2]_{16}CH_3 \\ | \\ CH-OCO[CH_2]_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2-OCO[CH_2]_{16}CH_3 \end{array}$$

Triolein — Tristearin

Bằng phản ứng này người ta có thể chuyển hóa được lipit lỏng thành lipít rắn để sản xuất xà phòng và bơ nhân tạo.

c) Phản ứng tự oxi hóa. Sự ôi mỡ

Dầu mỡ động-thực vật để lâu thường có mùi khó chịu, ta thường gọi đó là hiện tượng ôi mỡ. Nguyên nhân của quá trình ôi mỡ có nhiều, song chủ yếu là sự oxi hóa liên kết đôi bởi oxi không khí tạo thành peroxit, sau đó peroxit bị phân hủy tạo thành những anđehit và xeton có mùi :

$$-CH=CH- + O_2 \longrightarrow \begin{array}{l} -CH-CH- \\ \quad | \quad | \\ \quad O-O \end{array} \longrightarrow -CH=O + -CH=O$$

Để ngăn ngừa quá trình ôi mỡ, người ta thường cho thêm vào mỡ một lượng nhỏ chất chống oxi hóa (thí dụ BHT hay là 2,6-đi(*tert*-butyl)-4-metylphenol).

d) Các chỉ số của chất béo

• *Chỉ số axit* : là số mg KOH cần để trung hòa axit béo tự do có trong 1 gam chất béo.

• *Chỉ số xà phòng hóa :* là số mg KOH cần để xà phòng hóa glixerit và trung hòa axit béo tự do trong 1 gam chất béo.

• *Chỉ số este :* là số mg KOH cần để xà phòng hóa glixerit của 1 gam chất béo ; đó là hiệu số giữa chỉ số xà phòng hóa và chỉ số axit.

• *Chỉ số iot :* là số gam iot có thể cộng vào nối đôi C=C của 100g chất béo.

Chỉ số iot nói lên mức độ không no của chất béo. Chỉ số iot của dầu bông là 150, của mỡ lợn là 56.

• *Chỉ số peroxit :* là số gam iot được giải phóng từ KI bởi peroxit có trong 100 gam chất béo.

II. SÁP, PHOTPHATIT VÀ STEROIT

1. Sáp

a) Trạng thái thiên nhiên

Sáp là những chất rắn ở điều kiện thường, có trong dịch tiết của động vật (sáp ong, sáp cá voi, sáp cá nhà táng...) hoặc ở dạng dự trữ của một số thực vật (sáp tạo thành lớp mỏng bao phủ trên bề mặt lá, thân, quả của nhiều cây).

Sáp có tác dụng bảo vệ là chính. Chẳng hạn sáp ong bảo vệ cho ấu trùng ong phát triển bình thường và mật ong khỏi bị hư hỏng ; sáp lông cừu (lanolin) giữ cho lông cừu khỏi bị ướt ; trực khuẩn lao có vỏ bọc bằng sáp, nên không bị diệt bằng axit và cồn. Ở thực vật, sáp bảo vệ cho lá, quả khỏi bị thấm nước, và ngăn ngừa vi sinh vật thâm nhập vào.

b) Cấu trúc

Sáp có thành phần chủ yếu là những este của monoancol cao và axit béo cao với số nguyên tử cacbon chẵn.

Công thức chung của sáp là : $CH_3[CH_2]_mCOO[CH_2]_nCH_3$; $m = 22 \div 34$, $n = 15 \div 35$.

Trong thành phần cấu tạo của sáp, các ancol hay gặp là $CH_3[CH_2]_{14}CH_2OH$ (ancol xetylic hay hexađecanol), $CH_3[CH_2]_{24}CH_2OH$ (ancol xerylic hay hexacosanol) ; $CH_3[CH_2]_{28}CH_2OH$ (ancol mirixylic hay triacontanol)... còn các axit thường gặp là $CH_3[CH_2]_{24}COOH$ (axit xerotic hay hexacosanoic), $CH_3[CH_2]_{26}COOH$ (axit montanic hay octacosanoic), $CH_3[CH_2]_{28}COOH$ (axit melixic hay triacontanoic),... Thí dụ thành phần chủ yếu của sáp ong là $CH_3[CH_2]_{14}COO[CH_2]_{28}CH_3$ (mirixyl panmitat).

Ngoài monoeste như đã nói trên, trong thành phần của sáp còn có thể có những lượng nhỏ axit tự do, ancol tự do và hiđrocacbon.

c) Tính chất

Sáp là những chất rắn không tan trong nước, ít tan trong rượu bền hơn triglixerit về mặt hóa học (khó bị thủy phân hơn, bền hơn đối với tác dụng của nhiệt, ánh sáng và không khí) do đó dễ bảo quản hơn.

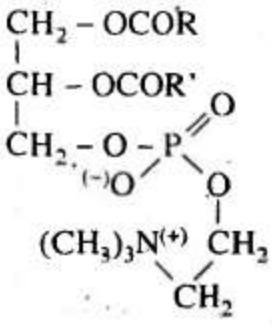
Sáp ong là chất rắn, nóng chảy ở 63 ÷ 70°C, có chỉ số xà phòng hoá bằng 88 ÷ 97.

2. Photphatit

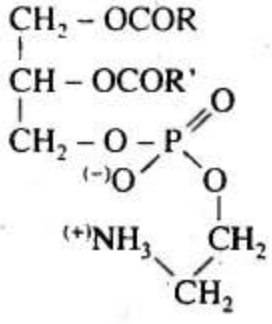
Photphatit hay photpholipit là những lipit phức tạp, có chứa nhóm este photphat. Có hai loại photphatit tiêu biểu :

a) Glixerophotphatit hay photphoglixerit

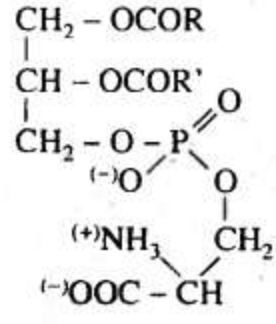
Đó là các este hỗn tạp của glixerol đồng thời với axit béo cao (panmitic, stearic...) ở C_1, C_2 và với axit photphoric ở C_3 ; axit photphoric này liên kết este không chỉ với glixerol mà còn với một amino ancol (như cholin, etanolamin) một amino axit (serin) hoặc một poliol vòng no (inositol) thí dụ :



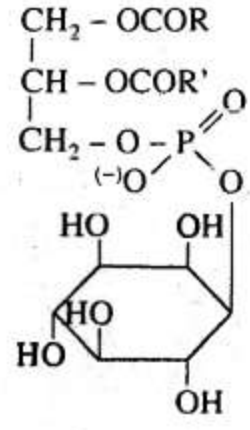
Lexitin
(trong lòng đỏ trứng, gan, tim ...)



Xephalin
(trong não, thận, gan, lòng đỏ trứng, ...)



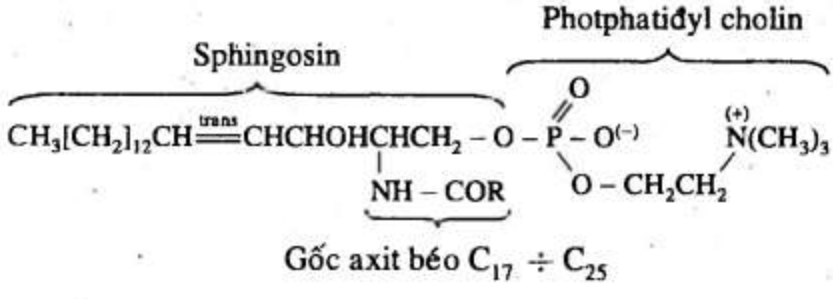
Serinphotphatit
(trong não)



Inositolphotphatit
(trong gan, não, đậu, lạc ...)

b) Sphingophotphatit

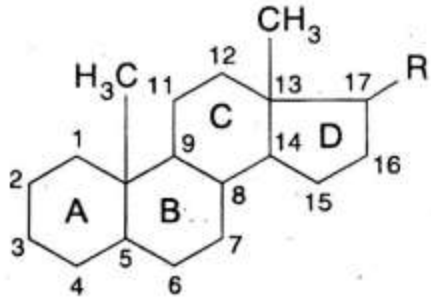
Trong phân tử sphingophotphatit, có aminoancol không no gọi là *sphingosin* liên kết amit với một axit béo cao (axit stearic, axit lignoxerinic...) đồng thời liên kết este với axit photphoric ; axit photphoric còn liên kết este với một amino ancol khác như cholin. Thí dụ công thức của sphingomielin (có trong não, mô thần kinh, gan, phổi...) như sau :



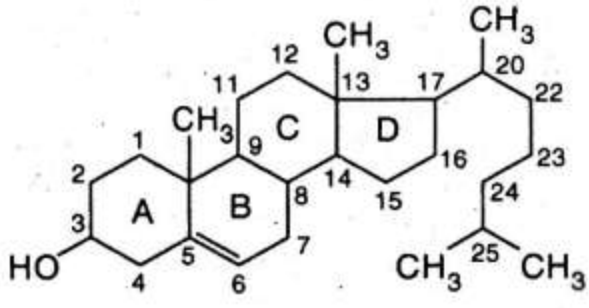
Các sphingophotphatit cấu tạo nên màng sinh học. Tương tự glixerophotphatit, các sphingophotphatit chứa một đầu ưa nước (mang điện tích) và hai đuôi kị nước (mạch cacbon của axit béo và của sphingosin).

3. Steroit

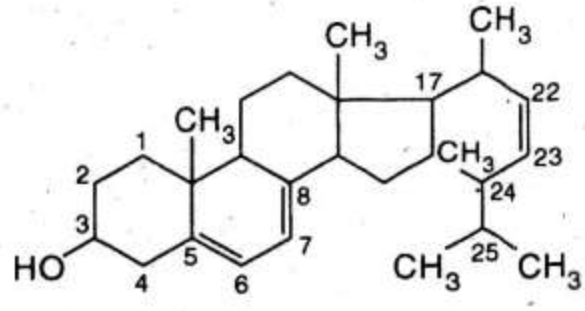
Steroit là loại lipit có mặt trong cả giới thực vật lẫn động vật, mà cấu trúc được đặc trưng bởi một nhân gồm bốn vòng giáp (3 vòng sáu cạnh và một vòng năm cạnh) như dưới đây :



Steroit có thể chỉ là ancol bậc hai (thường ở vị trí số 3) este của ancol với axit béo cao, hiđroxi axit với nhóm cacboxyl nằm ở mạch nhánh R, v.v... Hai trong số các steroit quan trọng là cholesterol và ergosterol có công thức như sau :



Cholesterol



Ergosterol

Ở động vật bậc cao, cholesterol được tổng hợp chủ yếu trong gan. Cholesterol có trong mô thần kinh, máu, lòng đỏ trứng,... Mật và sỏi mật chứa nhiều cholesterol.

Ở thực vật, cholesterol có trong phấn hoa, hạt và đặc biệt trong hạt các cây có dầu.

IV. SƠ LƯỢC VỀ SỰ CHUYỂN HÓA LIPIT TRONG CƠ THỂ

1. Khái niệm chung về sự chuyển hóa chất trong cơ thể

Cùng với cacbohiđrat và protein (Ch. X và Ch. XII), lipit là thức ăn quan trọng của con người. Lipit cung cấp năng lượng cho cơ thể nhiều gấp khoảng 2 lần so với cùng một lượng cacbohiđrat hay protein.

Cũng như đối với cacbohiđrat và protein, sự chuyển hóa lipit trong cơ thể sinh vật bao gồm nhiều phản ứng, nhiều quá trình phức tạp, nhưng tựu trung lại có hai quá trình mâu thuẫn nhau song có liên quan chặt chẽ với nhau, đó là quá trình đồng hóa và quá trình dị hóa.

Đồng hóa là quá trình biến các phân tử hữu cơ (lipit, cacbohiđrat, protein) có nguồn gốc khác nhau (thực vật, động vật, vi sinh vật) thành các phân tử hữu cơ (lipit, cacbohiđrat, protein) của riêng cơ thể. Muốn đồng hóa, thức ăn phải được tiêu hóa (chủ yếu nhờ các enzim) để chuyển thành các đơn vị cấu tạo như axit béo, glixerol, glucozơ, amino axit... sau đó các sản phẩm này được tổng hợp tạo nên những phân tử phức tạp để xây dựng các tế bào và mô hoặc dùng làm thức ăn dự trữ cho cơ thể. Đây là phản ứng thu nhiệt nên cơ thể phải cung cấp năng lượng cho nó.

Dị hóa là quá trình phân giải các chất hữu cơ thành những sản phẩm cuối cùng để thải ra ngoài như CO_2, H_2O, ure, v.v... Quá trình dị hóa bao gồm nhiều loại phản ứng như thủy phân, oxi hóa–khử, v.v... và luôn luôn giải phóng năng lượng (nhất là khi oxi hóa). Năng lượng này một phần tỏa ra dưới dạng nhiệt (thân nhiệt), một phần được tích trữ lại rồi được sử dụng cho các phản ứng tổng hợp, các hoạt động sinh lí (co cơ, bài tiết, dẫn truyền xung động thần kinh, v.v...).

Các quá trình đồng hóa và dị hóa xảy ra một cách liên tục và rất nhanh trong cơ thể.

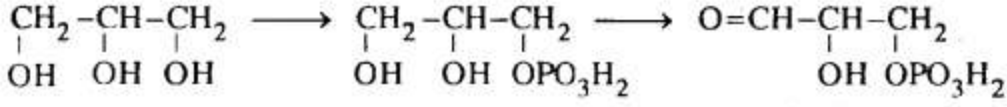
2. Sự phân giải lipit

a) Sự chuyển hóa lipit

Lipit đi vào cơ thể qua miệng và dạ dày, ở đó chúng hầu như chưa được tiêu hóa. Ở ruột, nhờ có enzim lipaza và mật (chất nhũ tương hóa), lipit được thủy phân thành glixerol, axit béo,... Những sản phẩm này được hấp thụ qua thành ruột, khi ấy glixerol được hấp thụ trực tiếp, còn axit béo cần sự hỗ trợ của mật. Sau đó chúng tham gia vào quá trình tổng hợp lại lipit cho cơ thể và được vận chuyển theo hệ tuần hoàn đi các nơi trong cơ thể.

b) Sự oxi hóa glixerol

Nhờ có axit adenosintriphotphoric (ATP) và enzim, glixerol được chuyển hóa thành glixerol-3-photphat rồi thành glixeranđehit-3-photphat.

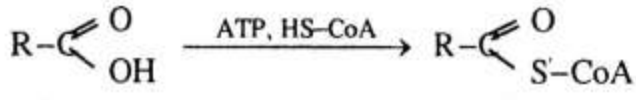


Glixeranđehit-3-photphat

Sản phẩm này sẽ đi vào chu trình Krep giải phóng CO_2, H_2O và năng lượng (x. Hình X-2). hoặc tham gia tổng hợp cacbohiđrat.

c) Sự oxi hóa axit béo

Các axit béo bị oxi hóa β làm ngắn bớt dần từng hai nguyên tử cacbon (nhóm –COOH cùng với C_α) theo quá trình hai giai đoạn : Thoạt tiên axit béo được hoạt hóa nhờ ATP và coenzim A (kí hiệu HS–CoA) sinh ra axyl coenzim A :



Axit béo Axyl coenzim A

Sau đó axyl coenzim A bị oxi hóa nhờ một loạt phản ứng với sự tham gia của các enzim khác nhau, sinh ra R'–CO–S–CoA (R' kém R hai nguyên tử C) và axetyl coenzim A CH_3–CO–S–CoA. Axetyl coenzim A sẽ đi vào chu trình Krep giải phóng CO_2, H_2O và năng lượng (x. Hình X-2) hoặc tham gia quá trình sinh tổng hợp lipit.

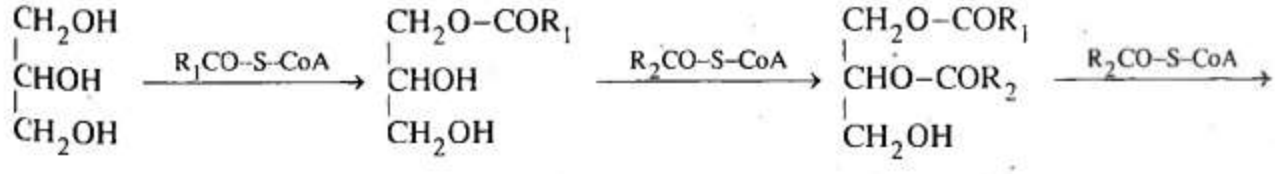
3. Sinh tổng hợp lipit

a) Tổng hợp axit béo

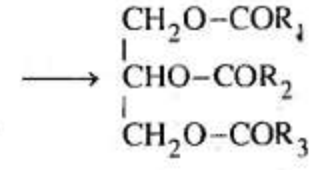
Nhiều tổ chức của cơ thể (ruột, gan, thận, tổ chức mỡ...) tổng hợp được axit béo. Đây là quá trình phức tạp gồm nhiều giai đoạn, xuất phát từ axetyl coenzim A. Mỗi quá trình đó làm tăng mạch 2 nguyên tử cacbon, tạo thành những axit béo có số chẵn nguyên tử cacbon.

b) Tổng hợp glixerit

Glixerol tham gia vào quá trình tổng hợp glixerit dưới dạng glixerol-3-photphat. Các axit béo trước khi tham gia vào quá trình này được hoạt hóa thành axylcoenzim A. Phản ứng sinh ra monoglixerit (monoaxylglixerol), rồi diglixerit (diaxylglixerol) và sau cùng là triglixerit (triaxylglixerol) :



Glixerol Monoglixerit Diglixerit



Triglixerit

BÀI TẬP

IX-7 Lipit là gì ? Hãy phân loại lipit và nêu các thí dụ để minh họa.

IX-8 **a)** 2-Oleoyl-1,3-đistearoylglixerol (**A**) và tristearoylglixerol (**B**) đều là những chất rắn. Viết công thức cấu tạo và so sánh nhiệt độ nóng chảy của chúng.

b) Có một số triglixerit khác, khi bị thuỷ phân cũng sinh ra các axit béo với tỉ lệ mol như khi thuỷ phân **A**. Viết công thức cấu trúc của chúng.

IX-9 Có một chất béo giả sử thuộc loại triolein.

a) Xác định chỉ số xà phòng hóa và chỉ số iot của chất béo đó

b) Tính khối lượng chất béo cần để điều chế 5,880 kg glixerol, nếu hiệu suất đạt 85%.

c) Tính khối lượng tristearin sản xuất được từ 1 tấn chất béo đó, biết hiệu suất là 80%.

IX-10 Triglixerit **M** là một chất lỏng quang hoạt. Ozon phân-khử **M** thu được một số hợp chất cacbonyl, trong đó chỉ có một chất, duy nhất thuộc dãy đồng đẳng của fomandehit là hexanal. Thuỷ phân hoàn toàn **M** chỉ thu được hai axit là **P** ($C_{17}H_{31}COOH$) và **Q** ($C_{19}H_{31}COOH$) với tỉ lệ mol 2 : 1.

a) Xác định cấu trúc không gian và gọi tên hệ thống của hai axit **P** và **Q**, biết rằng theo quy luật chung, các nhóm $-CH=CH-$ ở cách nhau chỉ một nhóm $-CH_2-$ và có cấu hình *cis*.

b) Viết công thức cấu trúc của **M**, giả thiết nó có cấu hình *R*.

c) Xác định chỉ số xà phòng hoá và chỉ số iot của **M**.

§IX-3 KHÁI NIỆM VỀ XÀ PHÒNG VÀ CHẤT GIẶT RỬA TỔNG HỢP

I. XÀ PHÒNG

Xà phòng là hỗn hợp muối natri (hoặc kali) của các axit béo cao (có thêm chất phụ gia) : R–COONa (hoặc R–COOK).

Thường thường các muối đó là $C_{15}H_{31}COONa$, $C_{17}H_{35}COONa$, $C_{17}H_{33}COONa$... Xà phòng sản xuất từ dầu dừa chứa chủ yếu là $C_{11}H_{23}COONa$.

Hàm lượng quy về axit béo trong xà phòng giặt thường từ 60% đến 72%. Nguồn axit béo có thể là mỡ động vật, dầu thực vật hoặc parafin của dầu mỏ. Nhà máy xà phòng Hà Nội dùng nguyên liệu chủ yếu là các loại dầu thực vật.

Trong sản xuất xà phòng từ dầu mỡ động-thực vật, người ta đun các dầu mỡ đó với dung dịch NaOH (phản ứng xà phòng hóa). Hỗn hợp các muối natri của axit béo mới sinh ra ở trạng thái keo hoặc tan trong dung dịch. Muối này dùng làm xà phòng. Muốn tách xà phòng ra, phải cho thêm muối ăn (NaCl) vào dung dịch để cho xà phòng nổi lên thành lớp, sau đó tách lấy lớp đó, để nguội, chế hóa với các chất phụ gia (chất độn, chất thơm, chất màu, v.v...) rồi ép và đúc thành bánh.

Dung dịch nước còn lại sau khi đã lấy xà phòng, chứa glixerol, muối ăn và các tạp chất khác nhau. Sau khi loại bỏ tạp chất bằng phương pháp hóa học, người ta cô đặc dung dịch dưới áp suất thấp, rồi tách muối ăn bằng phương pháp li tâm, sau đó chưng cất phân đoạn dưới áp suất thấp để thu lấy glixerol.

Để giảm bớt sự tiêu hao một nguồn thực phẩm có giá trị là dầu mỡ động-thực vật, người ta còn sản xuất xà phòng từ parafin của dầu mỏ bằng cách cho không khí đi qua parafin nóng chảy có chất xúc tác là muối mangan. Sơ đồ phản ứng oxi hóa parafin như sau :

$$2RCH_2\vdots CH_2R' + 5O_2 \longrightarrow 2RCOOH + 2R'OOH + 2H_2O$$

Sau khi trung hòa axit cacboxylic sinh ra ta được *xà phòng tổng hợp* có tính năng tương tự xà phòng thường.

II. CHẤT GIẶT RỬA TỔNG HỢP

Xà phòng chế tạo từ dầu mỡ động-thực vật hoặc tổng hợp từ parafin của dầu mỏ bị giảm tác dụng giặt rửa trong nước cứng, vì chúng tạo muối ít tan với các ion canxi và magie có trong nước cứng :

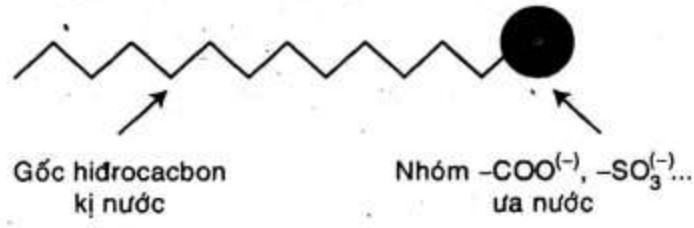
$$2R–COONa + Ca^{2+} \longrightarrow (R–COO)_2Ca + 2Na^{(+)}$$

Vì lẽ đó, ngày nay người ta tổng hợp những chất cũng có tác dụng giặt rửa mà không phải là muối natri của axit cacboxylic. Đó là các muối natri ankyl sunfat $RO–SO_3Na$, natri ankansunfonat $R–SO_3Na$, natri ankylbenzensunfonat $R–C_6H_4–SO_3Na$, v.v... ở đây R là những gốc ankyl từ C_{10} đến C_{18}. Thí dụ : natri đođexylbenzensunfonat $C_{12}H_{25}C_6H_4–SO_3Na$ là muối natri của axit đođexylbenzensunfonic, axit này được điều chế bằng cách sunfo hóa đođexylbenzen ($C_{12}H_{25}–C_6H_5$) nhờ tác dụng của axit sunfuric đậm đặc. Các muối nói trên là những chất hoạt động bề mặt. Sau khi chế hóa với các chất phụ gia (chất độn hoạt tính như natri cacbonat, natri silicat ; chất thơm ; chất tẩy trắng quang học, v.v...) ta được *chất giặt rửa tổng hợp* mà người ta quen gọi là *xà phòng bột* hay *bột giặt tổng hợp*.

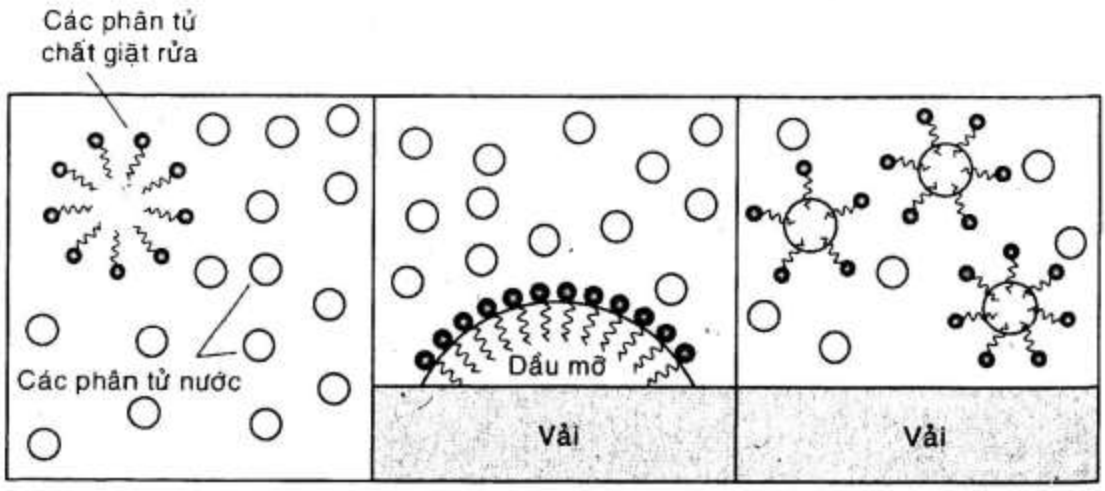
Ưu điểm nổi bật của các chất giặt rửa tổng hợp là có thể dùng ngay cả trong nước cứng.

III. TÁC DỤNG GIẶT RỬA CỦA XÀ PHÒNG VÀ CHẤT GIẶT RỬA TỔNG HỢP

Xà phòng và chất giặt rửa tổng hợp đều có tính chất hoạt động bề mặt. Chúng có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt giữa chất bẩn và vật cần giặt rửa, tăng khả năng thấm nước bề mặt chất bẩn. Đó là vì phân tử xà phòng cũng như chất giặt rửa tổng hợp đều cấu thành từ hai phần khác nhau : *phần kị nước* là gốc hiđrocacbon (như $C_{17}H_{35}$-, $C_{17}H_{33}$-, $C_{15}H_{31}$-, $C_{12}H_{25}$-, $C_{12}H_{25}–C_6H_4$-, v.v...) và *phần ưa nước* (như $-COO^{(-)}$, $-SO_3^{(-)}$, $-OSO_3^{(-)}$, v.v...) :



"Phần kị nước" khó tan trong nước, nhưng dễ tan trong dầu mỡ ; trái lại "phần ưa nước" lại dễ tan trong nước. Khi ta giặt rửa, các vết bẩn (dầu mỡ...) bị chia cắt thành những hạt rất nhỏ (do chà xát bằng tay hoặc bằng máy) và không còn khả năng bám dính vào vật cần giặt rửa mà bị phân tán vào nước, vì phần kị nước thâm nhập vào các hạt dầu, còn phần ưa nước thì ở trên bề mặt hạt đó và thâm nhập vào nước (x. Hình IX-2). Nhờ vậy các hạt chất bẩn bị nước cuốn đi một cách dễ dàng.



Hình IX-2 Quá trình làm sạch vết bẩn trên vải.

BÀI TẬP

IX-11 Xét về mặt hóa học xà phòng là gì ? Tại sao xà phòng có tác dụng giặt rửa ? Tại sao không nên dùng xà phòng thường để giặt rửa trong nước cứng ?

IX-12 Một chất béo giả sử chứa 45% triolein, 35% tripanmitin và 20% tristearin được đun với dung dịch NaOH để sản xuất xà phòng.

Viết các phương trình phản ứng. Tính lượng xà phòng và lượng glixerol thu được từ 200kg chất béo đó, biết rằng sự hao hụt trong sản xuất là 15%.

IX-13 Để xà phòng hóa 10 kg chất béo có chỉ số axit bằng 7 người ta đun nó với dung dịch chứa 1,420 kg NaOH. Sau phản ứng, để trung hòa hỗn hợp cần dùng 0,5 lít HCl 1M. Tính khối lượng xà phòng thu được, giả sử hiệu suất là 100%.

IX-14 Người ta điều chế chất giặt rửa tổng hợp **X** xuất phát từ benzen và đek-1-en theo sơ đồ sau :

$$\text{Benzen} + \text{đek-1-en} \xrightarrow{AlCl_3} \mathbf{A} \xrightarrow{H_2SO_4\,đđ} \mathbf{B} \xrightarrow{NaOH} \mathbf{X}$$

Viết các phương trình phản ứng và công thức cấu tạo của **A**, **B**, **X**.

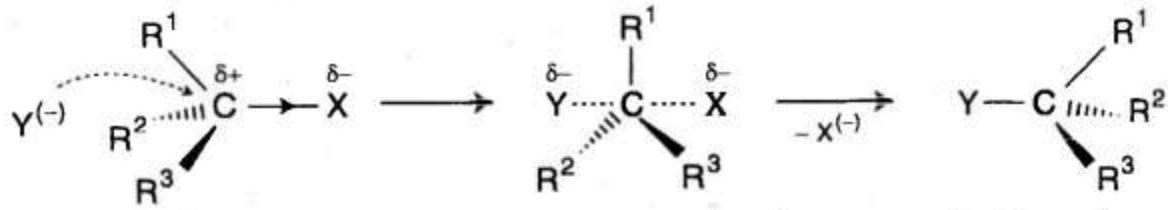
BÀI ĐỌC THÊM SỐ IXb

TIẾN TRÌNH LẬP THỂ CỦA MỘT SỐ PHẢN ỨNG HỮU CƠ

1. Phản ứng thế ở nguyên tử cacbon no

a) Phản ứng thế nucleophin lưỡng phân tử S_N2

• *Cơ chế phản ứng :*

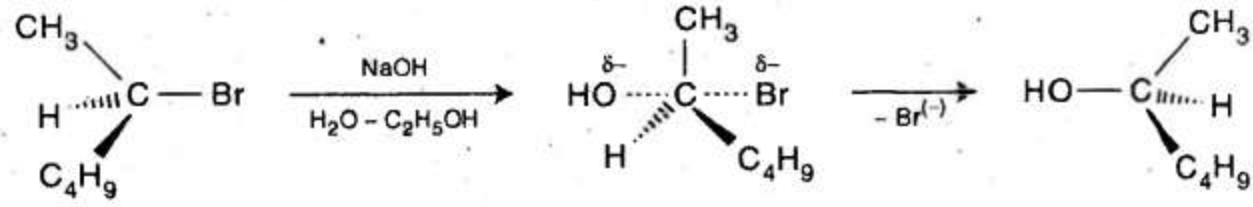


Chất đầu — Trạng thái chuyển tiếp — Sản phẩm

Tác nhân nucleophin $Y^{(-)}$ tấn công $C^{\delta+}$ từ phía không có nhóm $-X^{\delta-}$ tạo thành trạng thái chuyển tiếp ổn định hơn so với hướng tấn công từ phía có $-X^{\delta-}$.

• *Tiến trình lập thể :*

Theo cơ chế trên, nếu chất đầu có cấu hình *R* (hoặc *S*) thì sản phẩm phải có cấu hình ngược lại là *S* (hoặc *R*). Thí dụ :

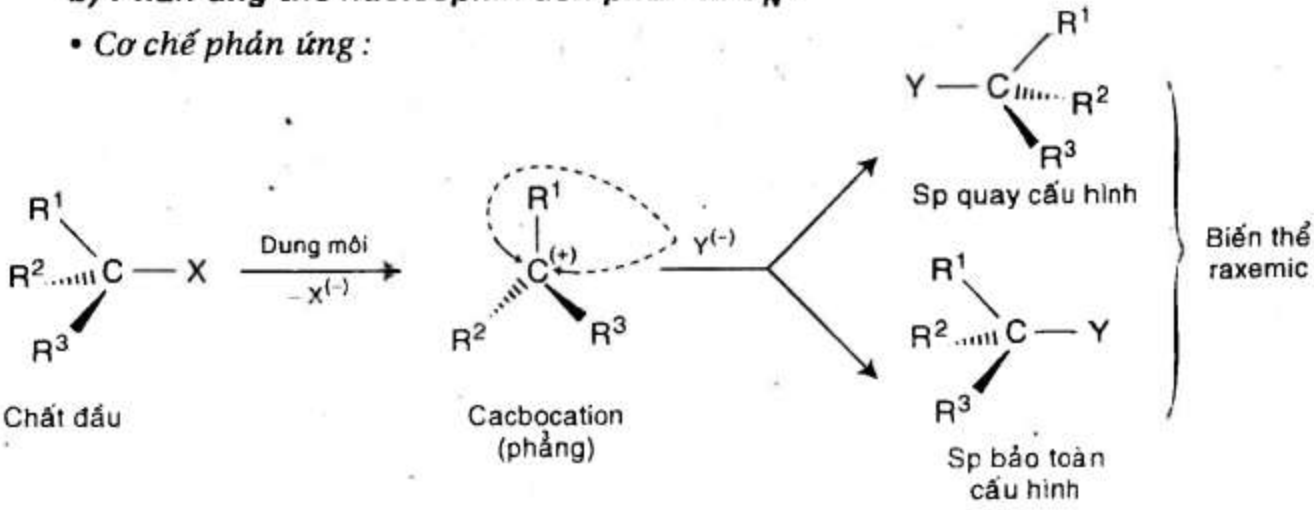


(*R*)-2-Bromohexan — (*S*)-Hexan-2-ol

Vậy, *phản ứng S_N2 xảy ra với sự quay cấu hình.*

b) Phản ứng thế nucleophin đơn phân tử S_N1

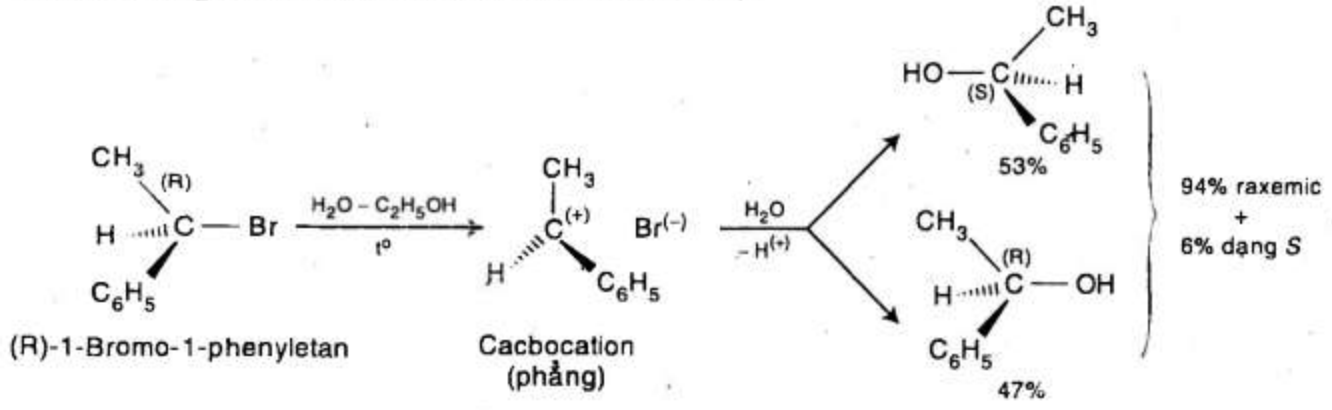
• *Cơ chế phản ứng :*



Chất đầu — Cacbocation (phẳng)

• *Tiến trình lập thể :*

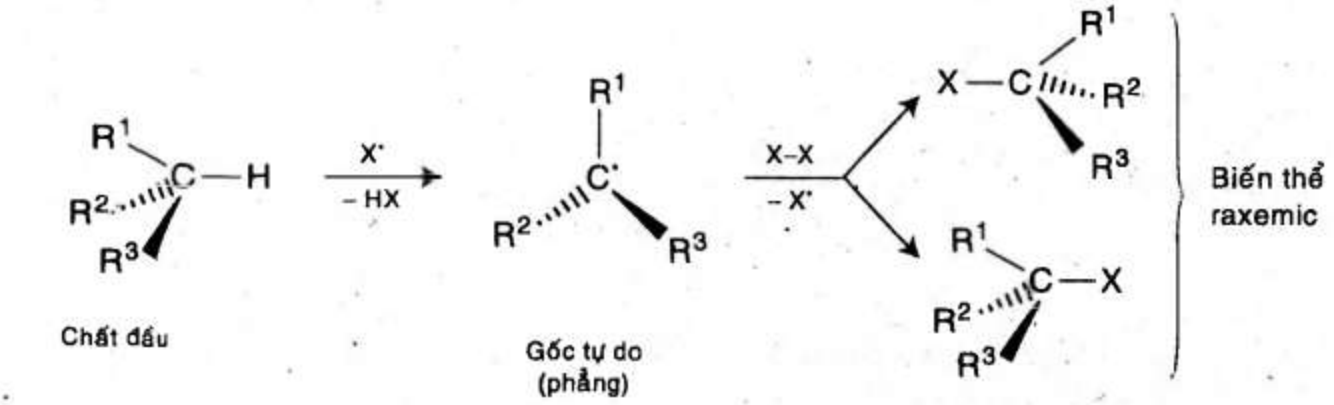
Vì cacbocation có cấu trúc phẳng nên $Y^{(-)}$ có thể tấn công $C^{(+)}$ từ hai phía sinh ra 2 đồng phân đối quang có thể tạo biến thể raxemic, mặc dù sản phẩm quay cấu hình thường chiếm ưu thế hơn ít nhiều. Thí dụ :



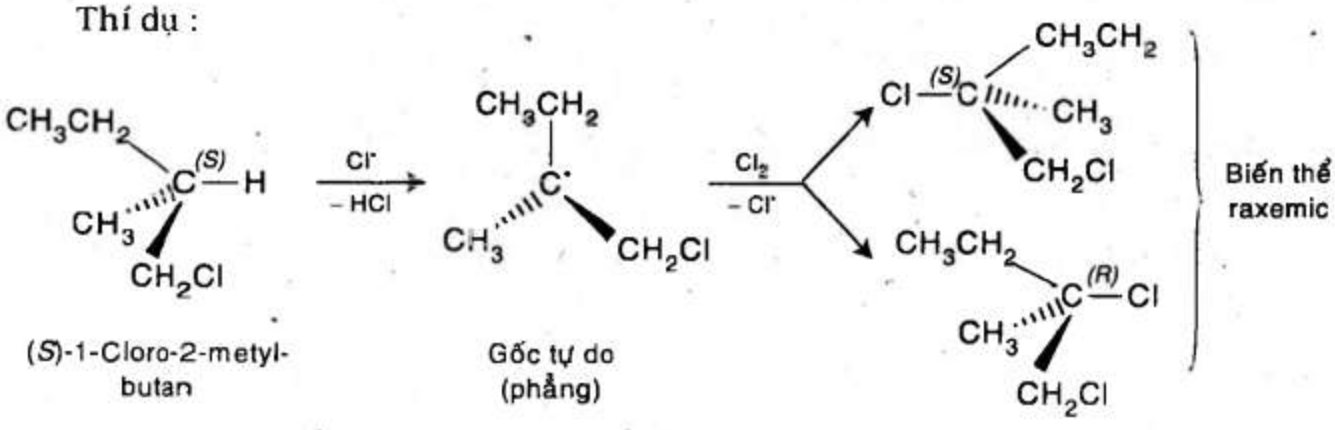
Vậy, *phản ứng S_N1 xảy ra với sự raxemic hoá và quay cấu hình một phần.*

c) Phản ứng thế gốc tự do S_R

• *Cơ chế phản ứng* : gồm 3 giai đoạn là khơi mào, phát triển mạch và tắt mạch. Giai đoạn phát triển mạch tạo ra sản phẩm trung gian là gốc tự do có cấu trúc phẳng. Vì vậy, tác nhân X–X có thể tấn công gốc tự do từ hai phía tạo ra biến thể raxemic :



Thí dụ :

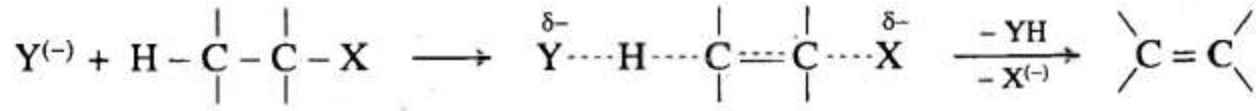


Vậy, *phản ứng S_R xảy ra với sự raxemic hoá.*

2. Phản ứng tách tạo thành liên kết bội cacbon-cacbon

a) Phản ứng tách lưỡng phân tử E2

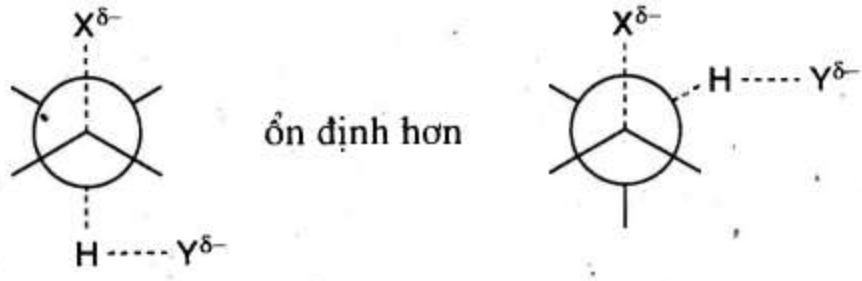
• *Cơ chế phản ứng :*



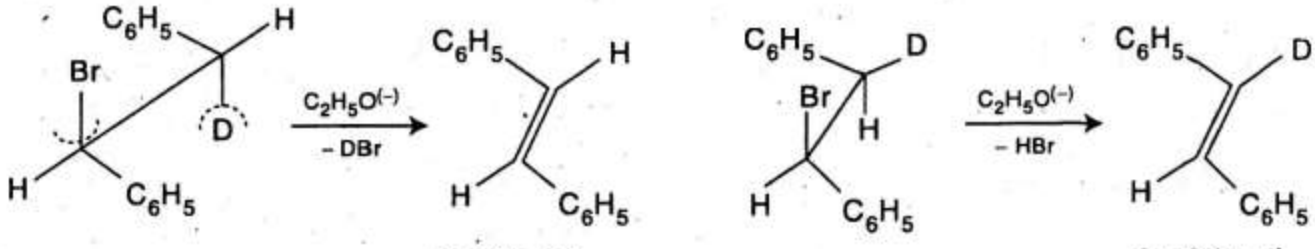
Bazơ Chất đầu Trạng thái chuyển tiếp Sản phẩm

• *Tiến trình lập thể :*

Nếu -X bị tách ra cùng với -H ở cùng phía, ta có kiểu tách *syn* hay là tách *cis*. Ngược lại nếu -X bị tách ra cùng -H ở phía đối diện, ta có tách *anti* hay tách *trans*. Trạng thái chuyển tiếp tương ứng với hai kiểu tách đó có độ ổn định khác nhau :



Ta suy ra rằng tách *anti* là hướng chính. Thực nghiệm đã xác nhận điều này. Thí dụ :



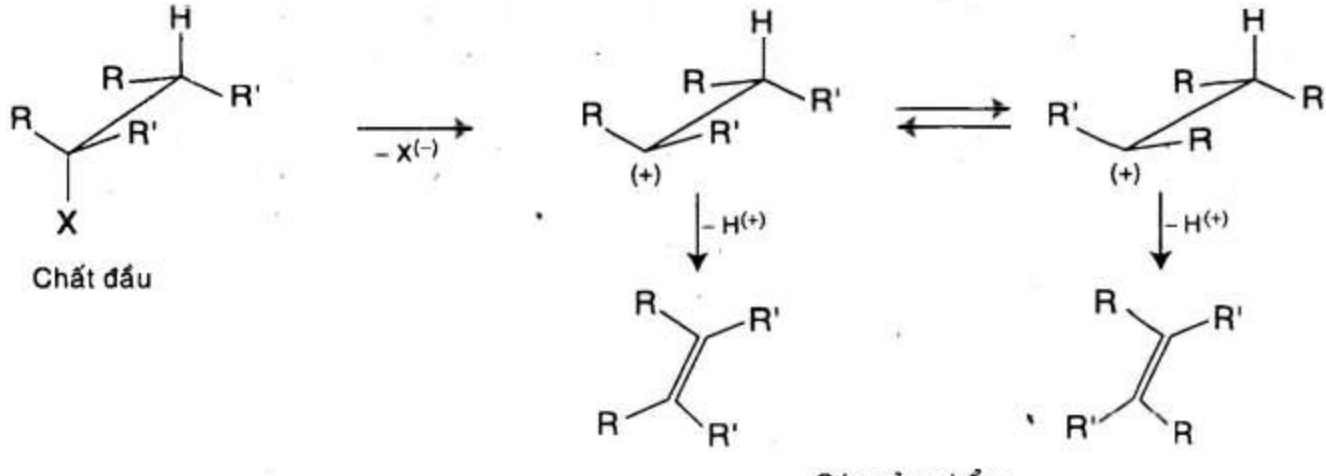
Sp tách *anti* không chứa D

Sp tách *anti* có chứa D

Vậy, *phản ứng E2 xảy ra theo kiểu anti hay là kiểu trans.*

b) Phản ứng tách đơn phân tử E1

• *Cơ chế phản ứng :*



Chất đầu

Các sản phẩm

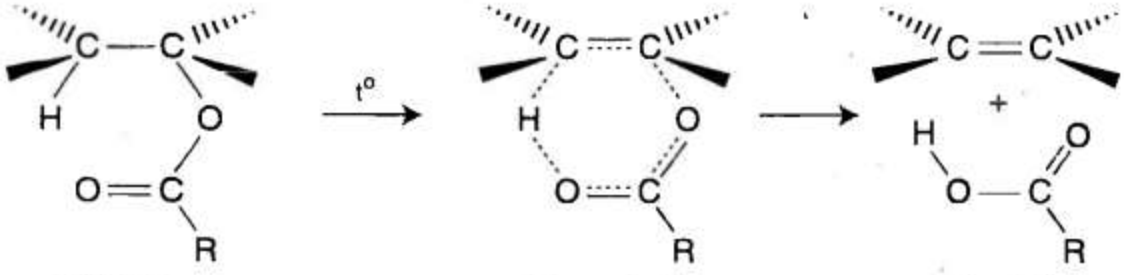
• *Tiến trình lập thể :*

Do cacbocation trung gian có cấu trúc phẳng và liên kết đơn $C^{(+)}-C$ có thể quay tự do nên *phản ứng E1 không có tính đặc thù lập thể như phản ứng E2.* Tuy vậy, trong một số trường hợp cụ thể, phản ứng tách *anti* chiếm ưu thế hơn.

c) Phản ứng tách E_i

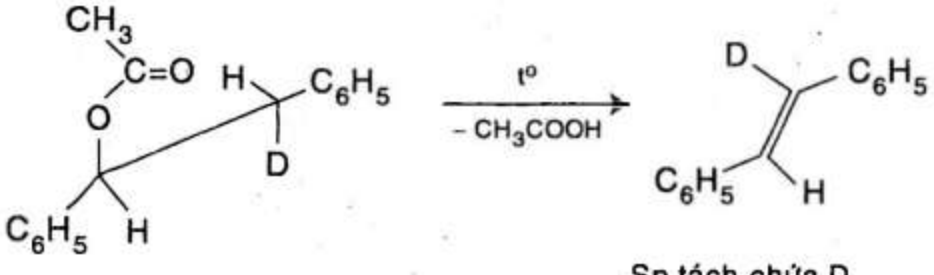
• *Cơ chế phản ứng :*

Đây là phản ứng một giai đoạn và đi qua trạng thái chuyển tiếp vòng :

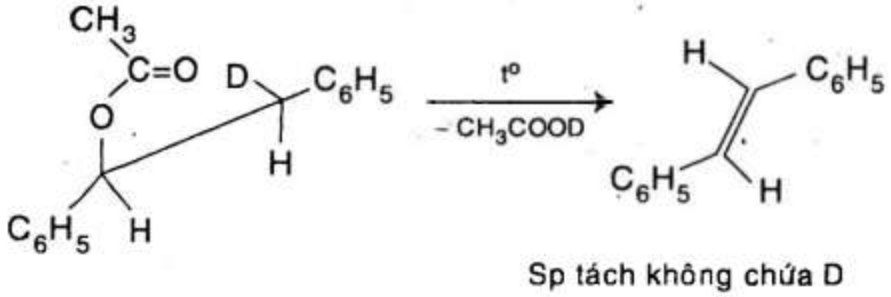


• *Tiến trình lập thể :*

Theo cơ chế trên, rõ ràng là phản ứng tách xảy ra theo kiểu *syn* (hay là kiểu *cis*). Thực nghiệm đã xác định điều này. Thí dụ :



Sp tách chứa D



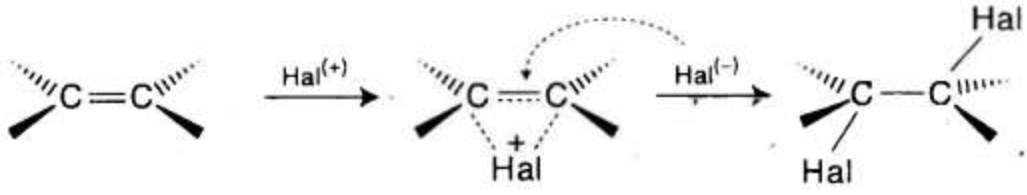
Sp tách không chứa D

Vậy, *phản ứng E_i xảy ra theo kiểu syn.*

3. Phản ứng cộng

a) Phản ứng cộng halogen theo cơ chế A_E

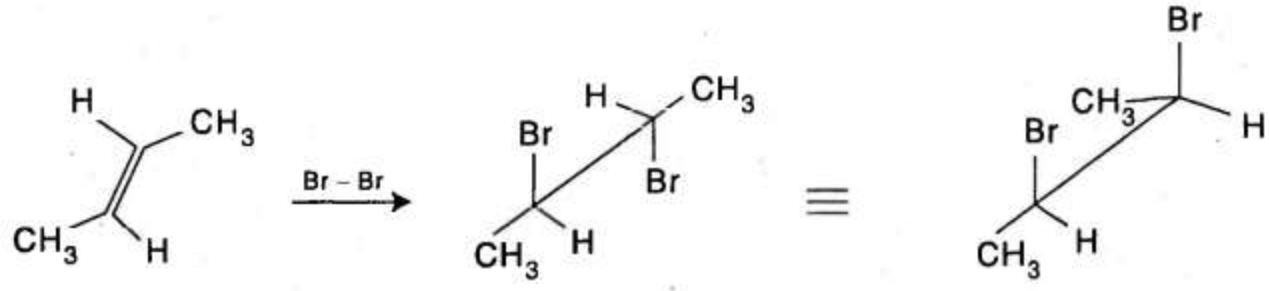
• *Cơ chế phản ứng :*



Chất đầu — Ion haloni — Sp cộng

• *Tiến trình lập thể :*

Theo cơ chế A_E nêu trên, một phía của C=C đã bị án ngữ bởi $Hal^{(+)}$, chỉ còn lại một phía để $Hal^{(-)}$ cộng vào. Điều này đã được thực nghiệm khẳng định. Thí dụ :



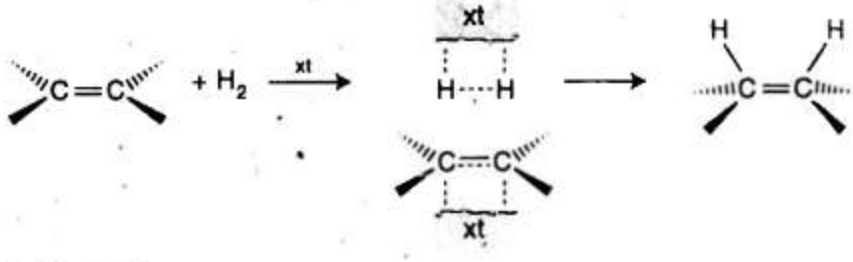
trans-But-2-en — *meso*-2,3-Đibromobutan

trong khi đó *cis*-but-2-en cộng brom cho (±)-2,3-đibromobutan.

Vậy, *phản ứng cộng halogen theo cơ chế A_E xảy ra theo kiểu cộng anti (cộng trans).*

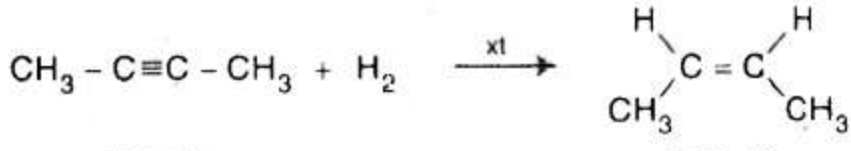
b) Cộng hiđro trên chất xúc tác kim loại

• *Cơ chế phản ứng :*



• *Tiến trình lập thể :*

Theo cơ chế trên, hiđro cộng đồng thời từ một phía của nối đôi. Thí dụ :

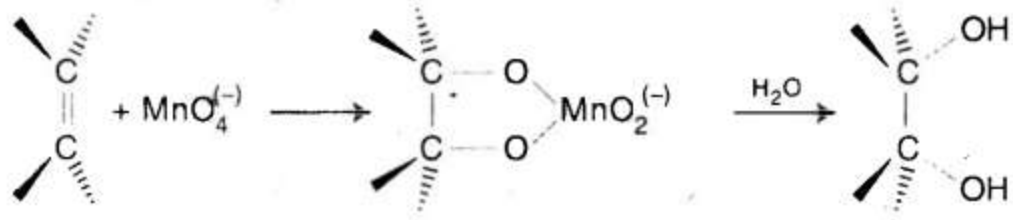


But-2-in — *cis*-But-2-en

Vậy, *phản ứng cộng hiđro xảy ra theo kiểu syn (cộng cis).*

c) Phản ứng đihiđroxi hoá bằng dung dịch $KMnO_4$

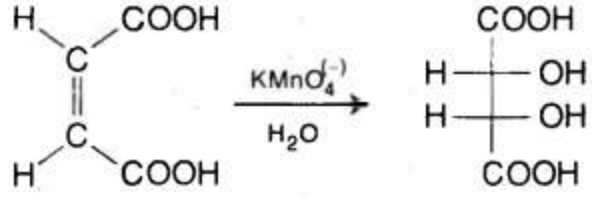
• *Cơ chế phản ứng :*



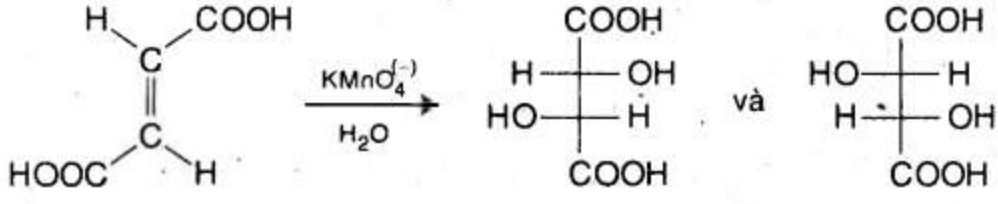
• *Tiến trình lập thể :*

Do ion $MnO_4^{(-)}$ cộng từ một phía vào C=C nên *phản ứng xảy ra theo kiểu cộng syn.*

Thí dụ :



Axit maleic — Axit *meso*-tactric

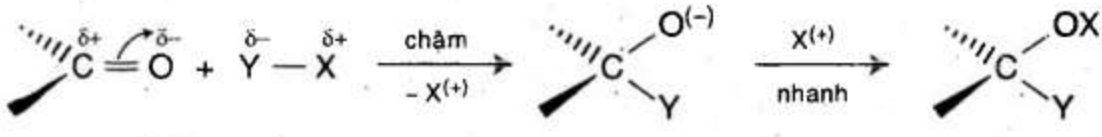


Axit fumaric — Axit D,L-tactric

Như vậy, *đihiđroxi hoá C=C bằng $KMnO_4$ là phản ứng cộng syn.*

d) Cộng nucleophin A_N vào nhóm C=O

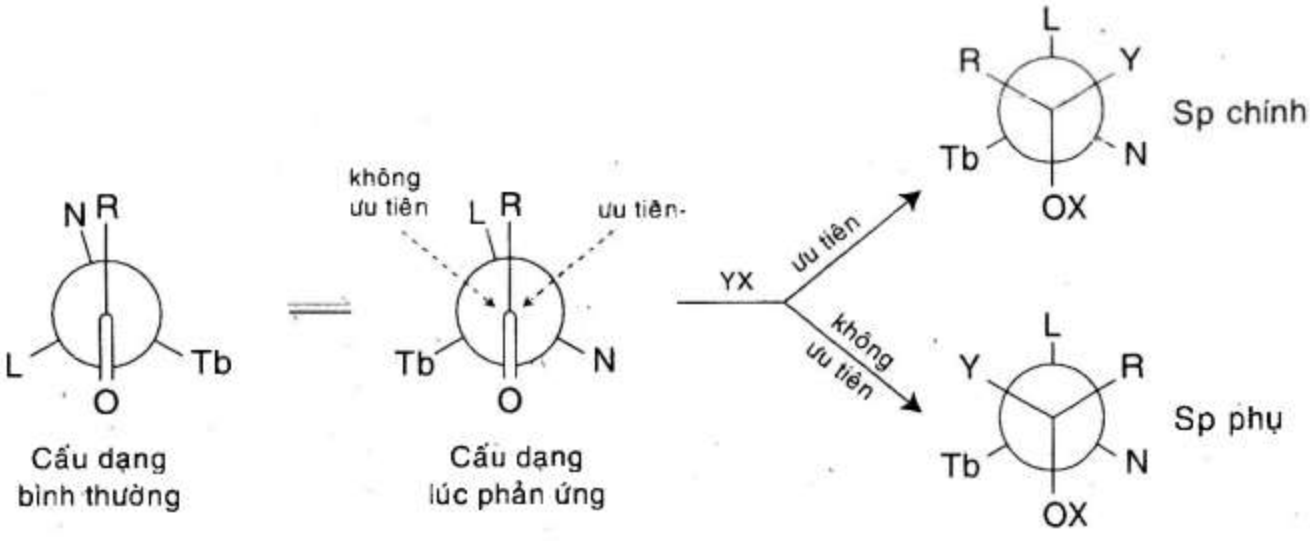
• *Cơ chế phản ứng :*



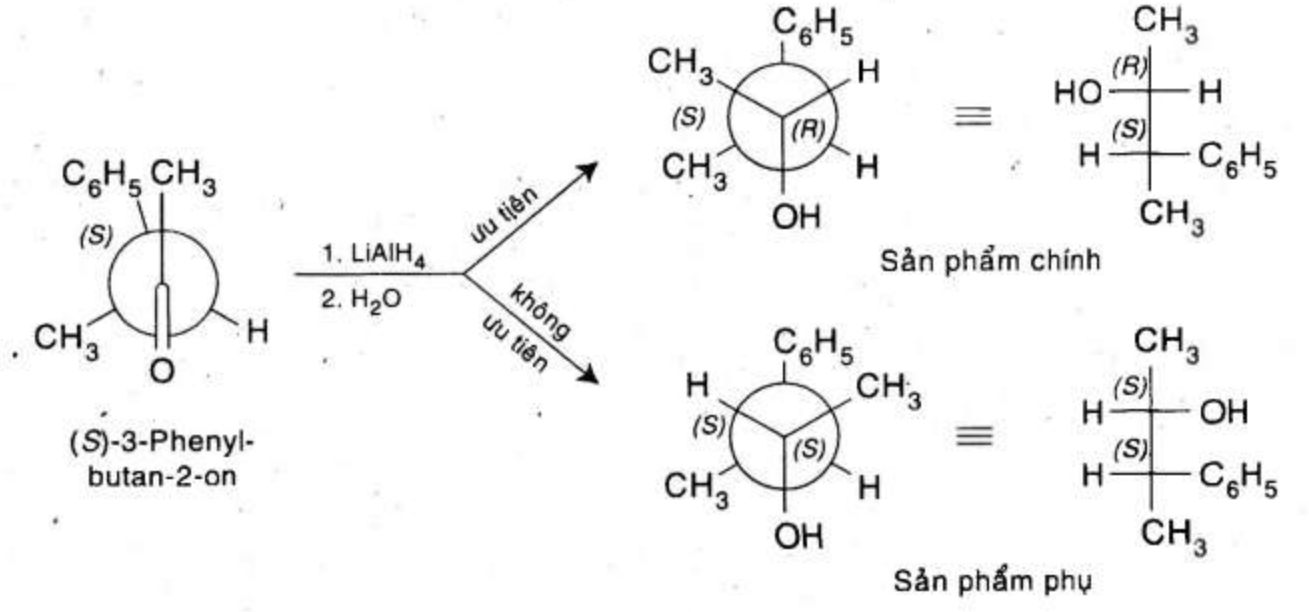
Sản phẩm trung gian

• *Tiến trình lập thể :*

Bình thường, phản ứng cộng YX vào $R^1R^2C{=}O$ không có đặc thù lập thể. Tuy nhiên, nếu nhóm C=O nối với C^* có cấu hình nhất định thì phản ứng sẽ ưu tiên tạo ra một đồng phân đi-a nào đó theo *quy tắc Cram* như sau : *Trong phản ứng A_N, tác nhân nucleophin tấn công nhóm C=O ưu tiên từ phía nào ít bị án ngữ không gian hơn.* Thí dụ đối với RCOC*LTbN, trong đó L, Tb và N lần lượt là các nhóm lớn, trung bình và nhỏ, ta có :



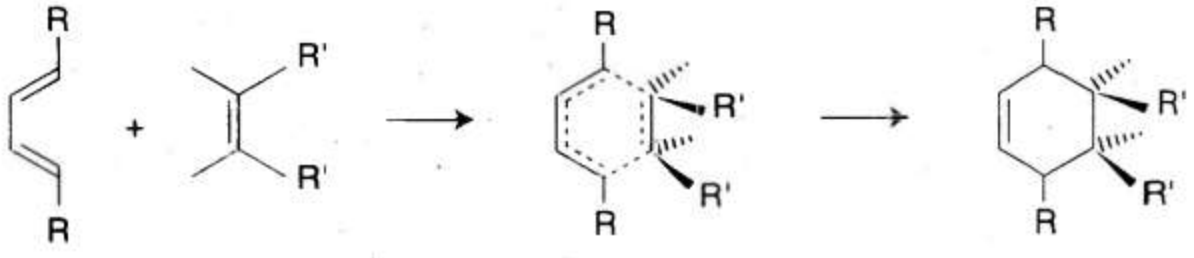
Thí dụ :



Vậy, *phản ứng A_N tuân theo quy tắc Cram.*

e) Phản ứng cộng-đóng vòng Đinxơ-Anđơ

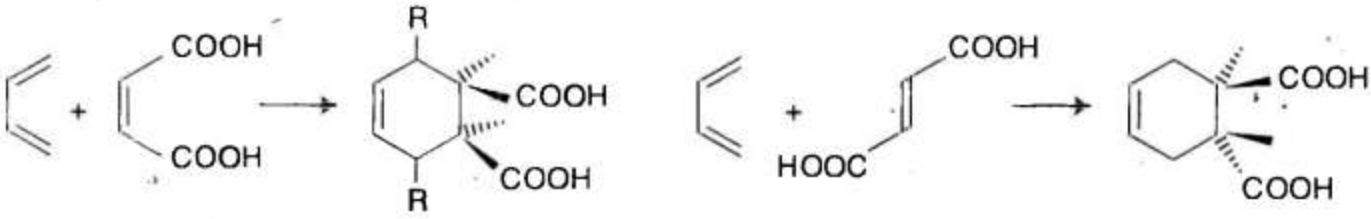
• *Cơ chế phản ứng :*



Đien Đienophin *cis* (hoặc *trans*) Trạng thái chuyển tiếp Sản phẩm *cis* (hoặc *trans*)

• *Tiến trình lập thể :*

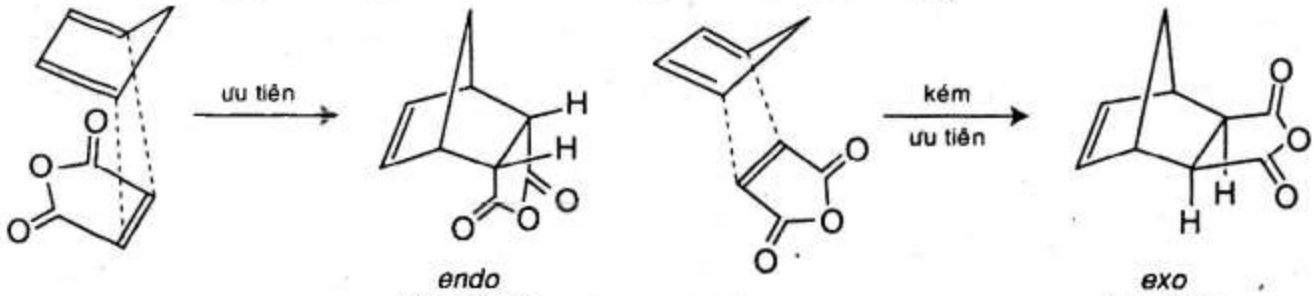
Đây là phản ứng *cộng cis*, cấu hình của đienophin được giữ nguyên ở sản phẩm cộng. Thí dụ :



Axit maleic *(cis)* — *(cis)*

Axit fumaric *(trans)* — *(trans)*

Một nét khác về tiến trình lập thể của phản ứng Đinxơ – Anđơ là khuynh hướng tạo thành đồng phân lập thể *endo* thường ưu tiên hơn đồng phân *exo*. Thí dụ :



endo
(sp chính)

exo
(sp phụ)

Chương X

CACBOHIĐRAT

Cacbohiđrat hay *gluxit* là tên gọi một loại hợp chất hữu cơ rất quan trọng và phổ biến trong cơ thể sinh vật, mà thành phần nguyên tố của đa số chúng có thể được biểu diễn bằng công thức $C_n(H_2O)_m$. Thí dụ : glucozơ $C_6H_{12}O_6$, saccarozơ $C_{12}H_{22}O_{11}$, xenlulozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$. Mặc dù quan niệm "hiđrat của cacbon" đã bị loại bỏ từ lâu, song thuật ngữ *cacbohiđrat* vẫn được IUPAC dùng.

Nhiều cacbohiđrat rất quen thuộc đối với chúng ta (glucozơ, fructozơ, saccarozơ, v.v...) và được gọi là *chất đường*. Chất đường theo tiếng La Tinh là *saccharum*, còn tiếng Hi Lạp là *sakcharon*, vì vậy cacbohiđrat còn có tên là *saccarit*. Chính theo cách gọi tên đó, người ta chia cacbohiđrat thành ba nhóm chính sau đây :

• *Monosaccarit* : là những cacbohiđrat không có khả năng thuỷ phân thành cacbohiđrat đơn giản hơn. Thí dụ : glucozơ, fructozơ, arabinozơ...

• *Oligosaccarit* : là những cacbohiđrat khi bị thuỷ phân hoàn toàn cho từ 2 đến 10 phân tử monosaccarit. Thuộc nhóm này có các đisaccarit, trisaccarit, tetrasaccarit... Những đisaccarit tiêu biểu là saccarozơ, mantozơ, lactozơ... .

• *Polisaccarit* : là những cacbohiđrat mà khi thuỷ phân đến cùng cho ta trên 10 phân tử monosaccarit. Thí dụ : xenlulozơ, tinh bột, ...

§X-1 MONOSACCARIT

I. PHÂN LOẠI VÀ DANH PHÁP

Monosaccarit dạng mạch hở là những hợp chất tạp chức mà trong phân tử ngoài nhóm $\rangle C=O$ còn có nhiều nhóm -OH ở những nguyên tử cacbon kề nhau ; ta gọi đó là những *polihiđroxiandehit* và *polihiđroxixeton*.

Nếu nhóm $>C=O$ ở dạng anđehit (có nhóm -CH=O) ta gọi monosaccarit là *anđozơ* ; nếu nhóm đó ở dạng xeton ta có *xetozơ* :

$CH_2OH+CHOH+_nCH=O$ $\qquad$ $CH_2OH+CHOH+_n C(=O)-CH_2OH$

Anđozơ $\qquad$ Xetozơ

Tuỳ theo số nguyên tử cacbon trong phân tử, monosaccarit (anđozơ và xetozơ) được gọi là *triozơ* (3C), *tetrozơ* (4C), *pentozơ* (5C), *hexozơ* (6C), *heptozơ* (7C)... Những monosaccarit quan trọng đều là hexozơ và sau đó đến pentozơ. Thí dụ : glucozơ $CH_2OH[CHOH]_4CH=O$ là một anđohexozơ ; fructozơ - $CH_2OH[CHOH]_3COCH_2OH$ là một xetohexozơ, ribozơ $CH_2OH[CHOH]_3CH=O$ là một anđopentozơ...

Ngoài đồng phân cấu tạo (anđozơ và xetozơ) monosaccarit còn có đồng phân không gian gọi là *đồng phân quang học* (xem Bài đọc thêm số VIIIb). Mỗi đồng phân không gian lại có tên riêng không hệ thống được IUPAC lưu dùng, chẳng hạn glucozơ, mannozơ, fructozơ... Chỉ những tên của các dẫn chất và của dạng mạch vòng mới có tính hệ thống.

II. CẤU TRÚC

1. Cấu trúc dạng mạch hở của glucozơ

Theo các kết quả phân tích nguyên tố và xác định phân tử khối người ta lập được công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$.

Glucozơ tham gia phản ứng tráng bạc và khử Cu^{2+}, vậy phải có nhóm chức anđehit -CH=O.

Glucozơ tác dụng với $(CH_3CO)_2O$ sinh ra pentaeste $C_6H_7O(OCOCH_3)_5$, chứng tỏ trong phân tử có 5 nhóm -OH ; các nhóm -OH đó có thể tạo phức chất màu xanh lam khi tác dụng với $Cu(OH)_2$ (tương tự như glixerol).

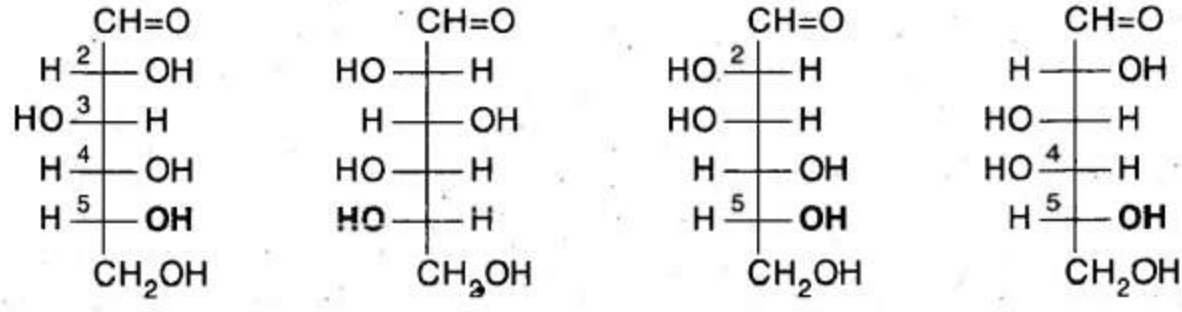
Khi khử glucozơ bằng HI trong ống kín, người ta thu được 2-iođohexan rồi *n*-hexan. Điều đó chứng tỏ glucozơ có mạch cacbon không phân nhánh.

Từ các kết quả thực nghiệm trên, người ta kết luận rằng *glucozơ* là một pentahiđroxihexanal (có mạch không phân nhánh) :

$$CH_2OH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH=O$$

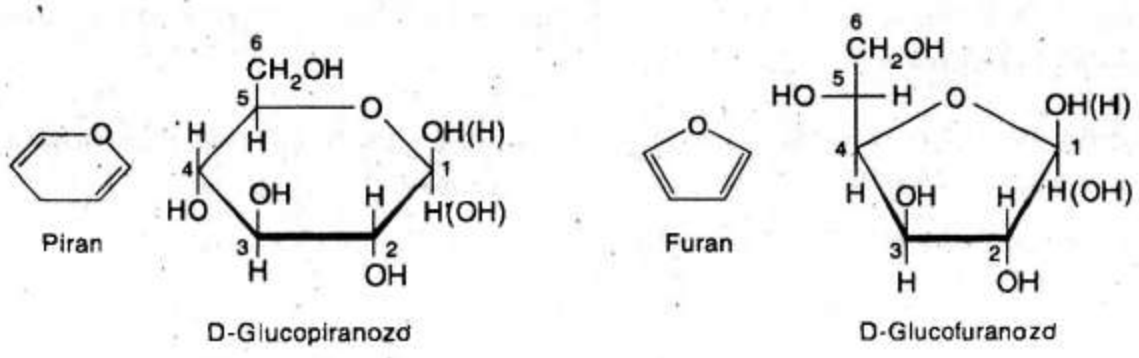
Kết luận đó được xác nhận bằng nhiều phương pháp nghiên cứu khác.

Về mặt cấu trúc không gian, do sự phân bố khác nhau của các nhóm OH trong không gian, glucozơ có nhiều đồng phân lập thể. Glucozơ trong thiên nhiên, được gọi là D-glucozơ (có nhóm -OH tại C_5 ở bên phải) để phân biệt với một đồng phân điều chế trong phòng thí nghiệm là L-glucozơ (nhóm -OH đó ở bên trái). Sự thay đổi vị trí không gian của bất kì nhóm OH ancol bậc hai nào cũng dẫn tới *đồng phân cấu hình* của glucozơ. Thí dụ D-mannozơ và D-galactozơ là những đồng phân cấu hình lần lượt ở C_2 và C_4 của D-glucozơ. Sau đây là công thức Fisơ của các monosaccarit trên :



2. Cấu trúc dạng mạch vòng của glucozơ

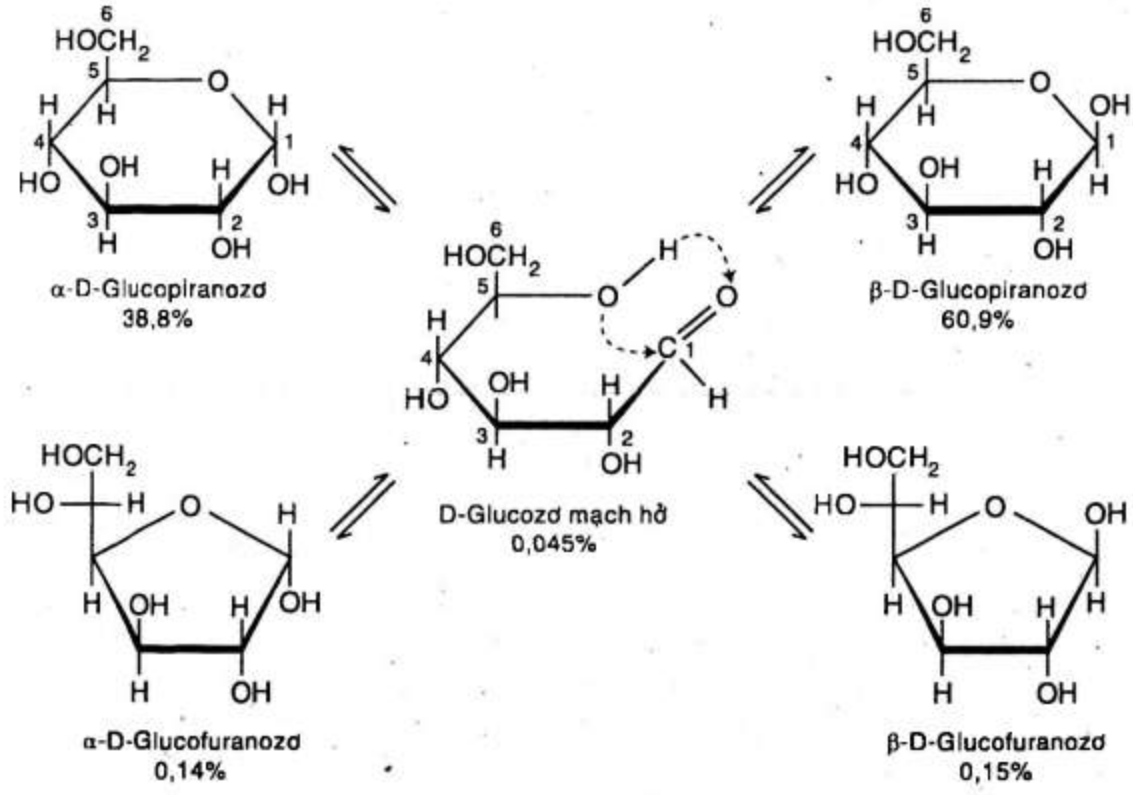
Ngoài dạng mạch hở, glucozơ còn có các dạng mạch vòng 6 cạnh hoặc 5 cạnh. Glucozơ vòng 6 cạnh được gọi là *glucopiranozơ* vì vòng này có dạng của dị vòng *piran*, còn glucozơ vòng 5 cạnh được gọi là *glucofuranozơ* vì có dạng của dị vòng *furan*. Sau đây là công thức vòng phẳng(*), hay là công thức Havooc (Haworth) của D-glucozơ ở các dạng vòng :



Glucofuranozơ kém bền rất nhiều so với glucopiranozơ.

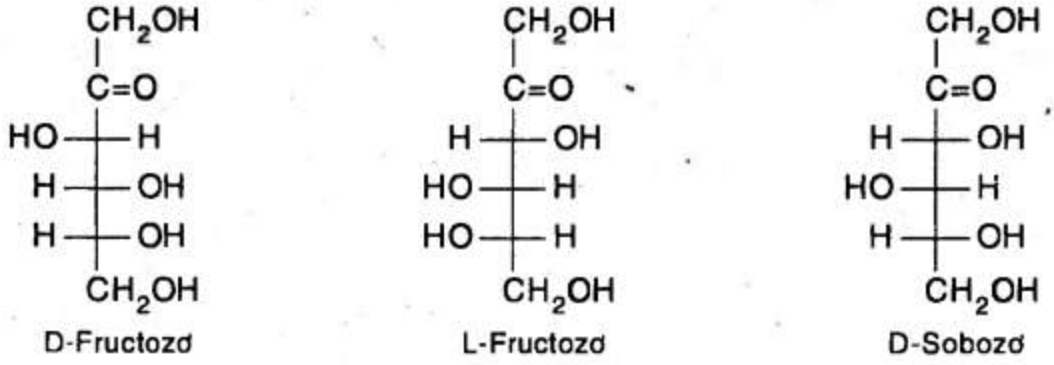
(*) Thực ra glucopiranozơ tồn tại ở dạng ghế (xem Bài đọc thêm số Xb) tương tự xiclohexan ; còn glucofuranozơ tồn tại ở dạng phong bì mở tương tự xiclopentan.

Trong dung dịch nước hầu như chỉ có glucopiranozơ gồm hai dạng α- và β- (khác nhau về vị trí không gian của nhóm -OH ở C_1) cùng những lượng rất nhỏ dạng mạch hở và hai dạng furanozơ. Những dạng này tồn tại ở trạng thái cân bằng :



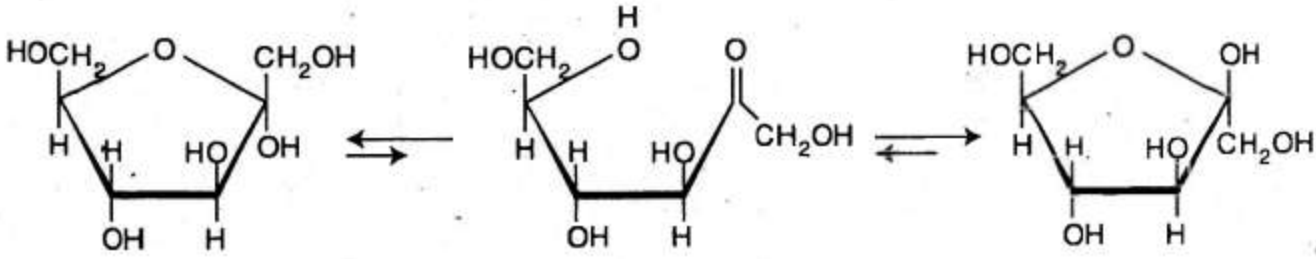
3. Cấu trúc phân tử fructozơ

Fructozơ trong thiên nhiên được gọi là D-fructozơ (có nhóm -OH tại C_5 ở bên phải), để phân biệt với L-fructozơ. Sự thay đổi vị trí không gian của nhóm OH ancol bậc hai dẫn tới đồng phân cấu hình của fructozơ. Thí dụ D-sobozơ là đồng phân cấu hình ở C_3 và C_4 :



Ngoài dạng mạch hở, fructozơ cũng có các dạng mạch vòng 6 cạnh (α- và β-fructopiranozơ) và 5 cạnh (α- và β-fructofuranozơ). Dạng fructofuranozơ

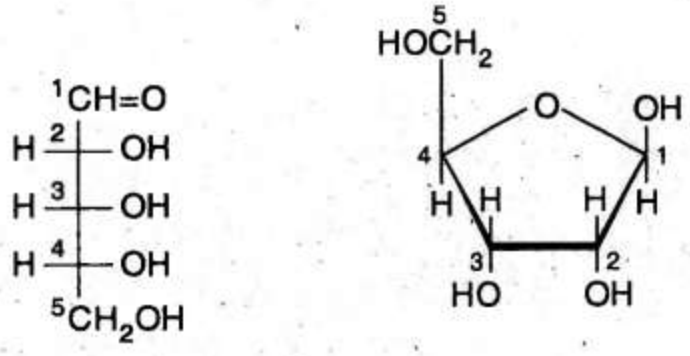
quan trọng hơn vì nó tồn tại ở dạng gốc fructozơ trong phân tử đisaccarit saccarozơ và polisaccarit như inulin...



α-D-Fructofuranozơ D-Fructozơ mạch hở β-D-Fructofuranozơ

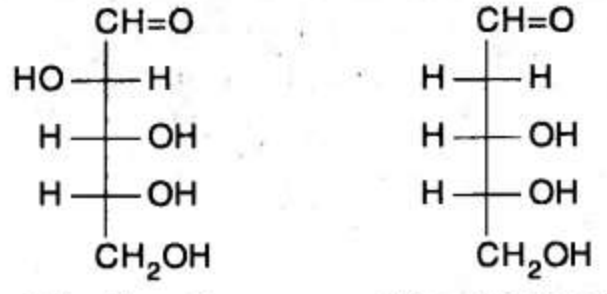
4. Cấu trúc phân tử ribozơ

Ribozơ cũng có dạng mạch hở và các dạng vòng 5 hoặc 6 cạnh, song trong axit ribonucleic nó tồn tại ở dạng β-ribofuranozơ:



D-Ribozơ mạch hở β-D-Ribofuranozơ

D-Ribozơ có đồng phân cấu hình ở C_2 là D-arabinozơ (có trong thành phần cấu tạo của polisaccarit pentozan) và dẫn xuất 2-đeoxi- là 2-đeoxi-D-ribozơ (có trong thành phần cấu tạo của axit đeoxiribonucleic hay ADN) :



D-Arabinozơ 2-Deoxi-D-ribozơ

BÀI ĐỌC THÊM SỐ Xa

PHƯƠNG PHÁP VIẾT CÔNG THỨC HAVOOC CỦA MONOSACCARIT

Công thức Havooc biểu diễn cấu trúc vòng của phân tử monosaccarit bằng vòng phẳng sáu cạnh (vòng piranozơ) hoặc vòng phẳng năm cạnh (vòng furanozơ). Các nhóm thế -OH, $-CH_2OH$,... được phân bố ở phía trên hoặc phía dưới của vòng đó sao cho đảm bảo cấu hình phù hợp với công thức Fisơ. Để tránh sự nhầm lẫn về vị trí không gian, ta thực hiện phương pháp sau đây :

1. Viết công thức Fisơ của monosaccarit (dây cacbon trên đường thẳng đứng, đánh số từ đầu gần nhóm C=O).

2. Viết dây cacbon trên một mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng giấy, tạo nên vòng cung (hướng tới vòng 6 cạnh hoặc 5 cạnh), với nhóm C=O ở bên phải và hướng nguyên tử oxi ra phía xa.

3. Viết các nhóm -OH dựa theo công thức Fisơ trên cơ sở quy tắc sau :

Vị trí -OH trên công thức Fisơ	Vị trí -OH trên công thức Havooc
Nhóm -OH ở bên trái	Nhóm -OH ở phía trên
Nhóm -OH ở bên phải	Nhóm -OH ở phía dưới

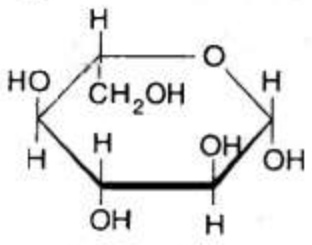
4. Xoay nguyên tử cacbon có nhóm –OH sẽ tham gia đóng vòng, xung quanh trục liên kết với nguyên tử cacbon kế trước đó, sao cho nhóm –OH đó ở vị trí thuận lợi để đóng vòng.

5. Cho cộng nhóm -OH nêu trên vào nhóm C=O, để tạo vòng và làm xuất hiện nguyên tử C^* mới có chứa nhóm -OH hemiaxetal.

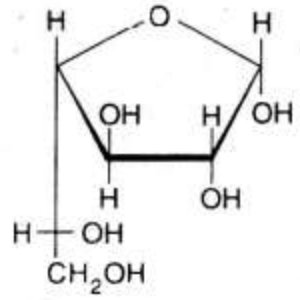
6. Viết nhóm -OH hemiaxetal ở phía trên hoặc phía dưới của vòng để phân biệt dạng α và β. Nếu chưa xác định vị trí không gian của -OH, có thể viết ∿OH.

Thí dụ viết công thức Havooc của D-glucopiranozơ và của D-fructofuranozơ (xem sơ đồ ở trang sau).

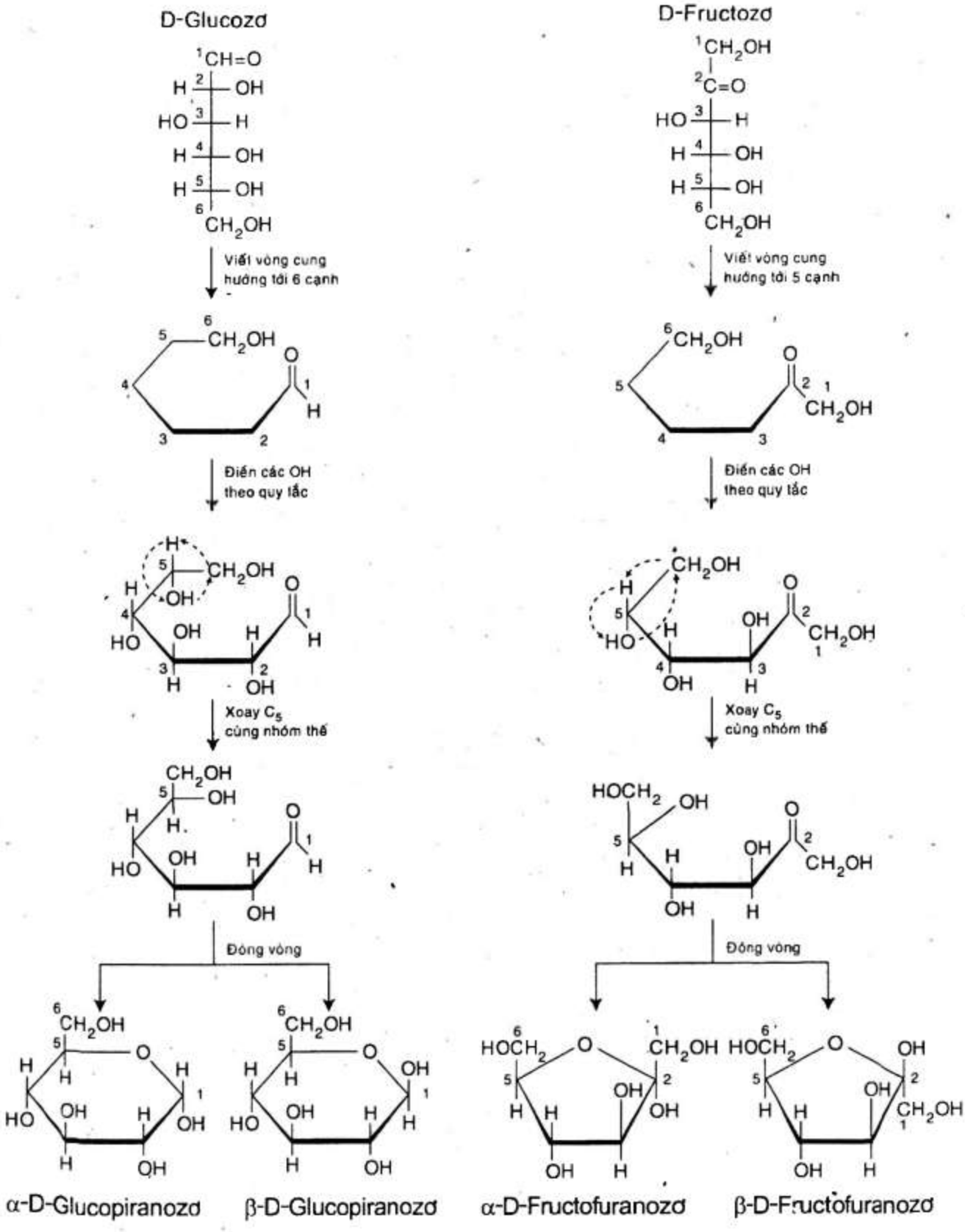
Chú ý rằng tuỳ theo cấu hình của C^*, các nhóm thế ở vòng, kể cả $-CH_2OH$ và $-CH(OH)-CH_2OH$ có thể nằm ở phía trên hoặc phía dưới của vòng. Thí dụ :



β-L-Glucopiranozơ



α-D-Galactofuranozơ

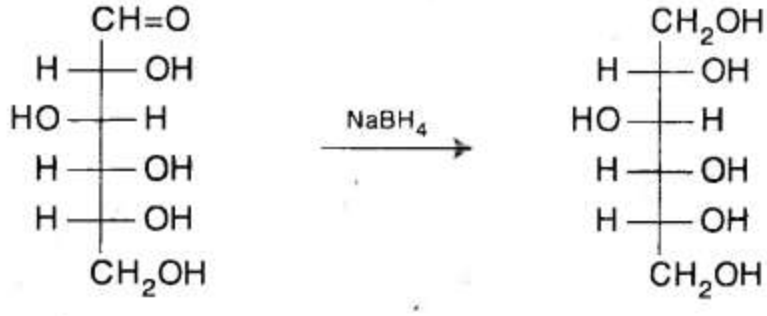

D-Glucozơ
Viết vòng cung hướng tới 6 cạnh
Điền các OH theo quy tắc
Xoay C_5 cùng nhóm thế
Đóng vòng
α-D-Glucopiranozơ
β-D-Glucopiranozơ
D-Fructozơ
Viết vòng cung hướng tới 5 cạnh
Điền các OH theo quy tắc
Xoay C_5 cùng nhóm thế
Đóng vòng
α-D-Fructofuranozơ
β-D-Fructofuranozơ

III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng của nhóm anđehit -CH=O

a) Phản ứng khử :

Glucozơ có thể bị khử chẳng hạn bởi $NaBH_4$ hoặc H_2/Ni hoặc hỗn hống natri (Na/Hg) sinh ra poliancol là sobitol. Thí dụ :



Glucozơ Sobitol

Trong điều kiện trên mannozơ bị khử cho mannitol, còn fructozơ bị khử cho hỗn hợp gồm sobitol và mannitol.

b) Phản ứng oxi hoá thành axit anđonic

Dưới tác dụng của $Ag^{(+)}$ ($AgNO_3$ trong amoniac), Cu^{2+} ($Cu[OH]_2$ hoặc thuốc thử Fehlinh), Br_2 (nước brom)... nhóm -CH=O bị oxi hoá thành nhóm -COOH. Thí dụ : glucozơ bị oxi hoá cho axit gluconic hoặc muối gluconat :

$$\underset{\text{Glucozơ}}{CH_2OH[CHOH]_4CHO} + 2Ag(NH_3)_2OH \xrightarrow{t^o}$$

$$\xrightarrow{t^o} \underset{\text{Amoni gluconat}}{CH_2OH[CHOH]_4COONH_4} + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

$$\underset{\text{Glucozơ}}{CH_2OH[CHOH]_4CHO} + 2Cu(OH)_2 + NaOH \xrightarrow{t^o}$$

$$\xrightarrow{t^o} \underset{\text{Natri gluconat}}{CH_2OH[CHOH]_4COONa} + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

$$CH_2OH[CHOH]_4CHO + Br_2 + 3H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Axit gluconic}}{CH_2OH[CHOH]_4COOH} + 2Br^{(-)} + 2H_3O^{(+)}$$

Tương tự glucozơ, mannozơ bị oxi hoá cho axit mannonic. Fructozơ cũng bị oxi hoá bởi $AgNO_3$ (trong amoniac) và $Cu(OH)_2$ (vì trong môi trường bazơ, fructozơ đồng phân hoá một phần thành glucozơ và mannozơ) nhưng không bị oxi hoá bởi nước brom.

c) Phản ứng oxi hoá thành axit anđaric

Axit nitric nóng oxi hoá cả nhóm -CH=O lẫn nhóm $-CH_2OH$ tạo thành axit polihiđroxiđicacboxylic gọi là *axit anđaric*. Thí dụ :

$$CH_2OH[CHOH]_4CH=O \xrightarrow[t^o]{HNO_3} HOOC[CHOH]_4COOH$$

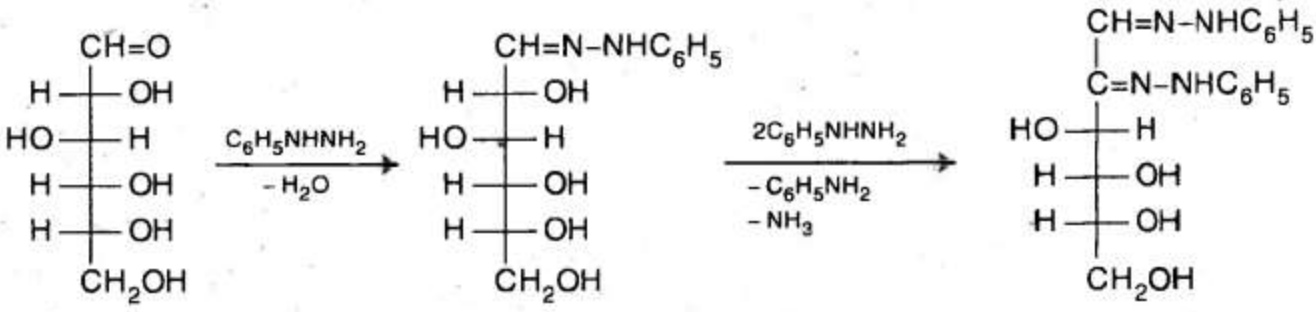
Glucozơ — Axit glu*caric*

Phản ứng tương tự với mannozơ cho axit mann*aric*, với ribozơ cho axit rib*aric*.

Fructozơ bị oxi hoá bởi HNO_3 cho một hỗn hợp sản phẩm.

d) Phản ứng với phenylhidrazin tạo thành osazon

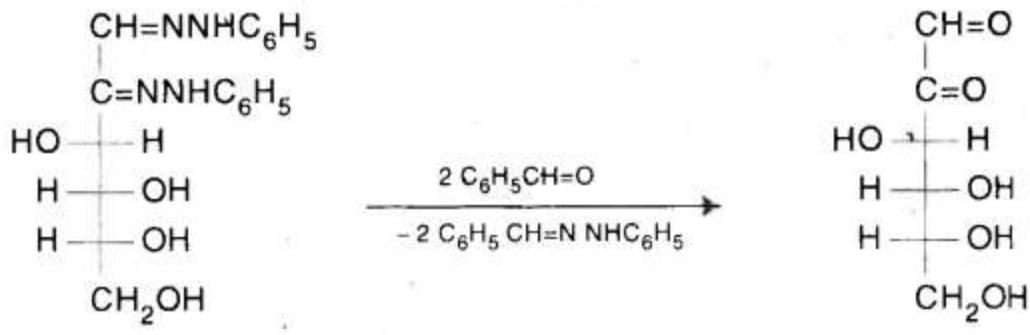
Tương tự anđehit và xeton, glucozơ ngưng tụ với phenylhiđrazin tạo thành phenylhiđrazon. Hiđrazon sinh ra không bền vững lại tác dụng tiếp nữa với phenylhiđrazin tạo thành **osazon** (từ *ozơ* + phenylhiđraz*on*) :



Glucozơ — Phenylhyđrazon — Glucozơ phenylosazon hay glucosazon

Mannozơ và fructozơ tác dụng với phenylhiđrazin cũng sinh ra chính glucosazon (vì phản ứng chỉ xảy ra ở C^1 và C^2, phần còn lại của phân tử từ C^3 đến C^6 của cả ba chất đều giống nhau).

Khi cho phenylosazon tác dụng với benzanđehit ta được hợp chất 2-xetoanđozơ gọi là **oson** :



D-Glucozơ phenylosazon — D-Glucozơ osơn

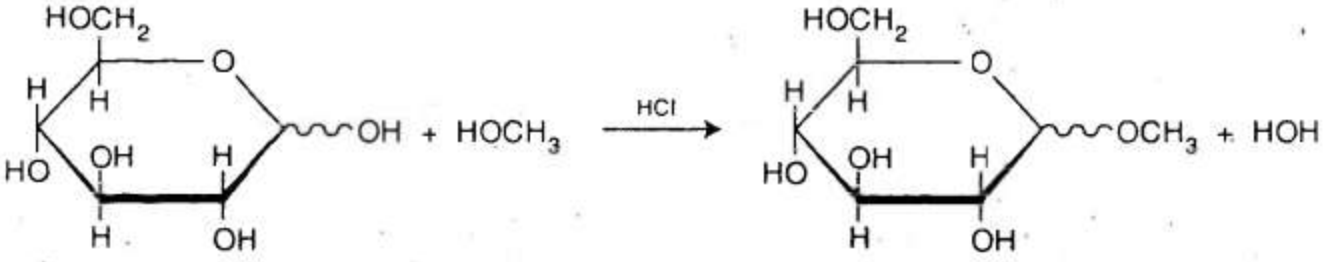
2. Phản ứng của các nhóm -OH

Là những poliol có các nhóm OH ở cạnh nhau, glucozơ và các monosaccarit có thể tác dụng với $Cu(OH)_2$ cho dung dịch màu xanh của phức chất với Cu^{2+}.

Dạng vòng của glucozơ có 5 nhóm OH trong phân tử. Do ảnh hưởng của nguyên tử oxi trong vòng, nhóm OH ở C^1, gọi là nhóm OH hemiaxetal, có khả năng phản ứng cao hơn hẳn các nhóm OH khác.

a) Phản ứng tạo thành glicozit

Đun nóng α- hoặc β-glucozơ với metanol có mặt HCl khan, nhóm -OH hemiaxetal sẽ được thay thế bằng nhóm $-OCH_3$; sản phẩm thu được có tên là metyl glucozit :



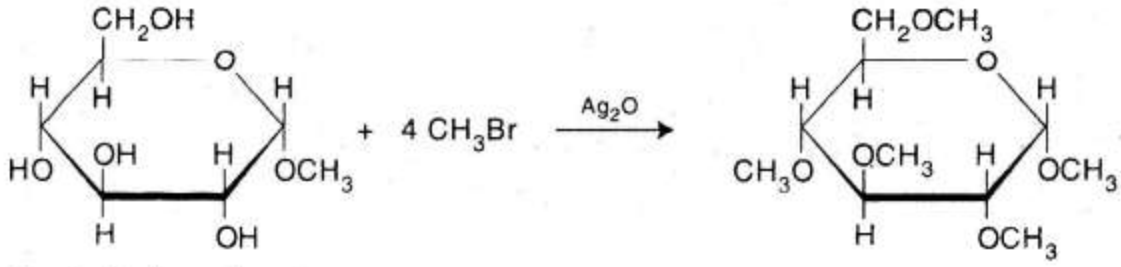
D-Glucopiranozơ — Metyl D-glucopiranozit

Metyl glucozit không thể tự mở vòng được, nên không khử được $AgNO_3$ trong amoniac. Metyl glucozit bền vững trong dung dịch bazơ, nhưng lại dễ dàng bị thuỷ phân trong dung dịch axit để tái tạo glucozơ và metanol.

Mannozơ và fructozơ cũng có tính chất tương tự glucozơ, lần lượt sinh ra metyl mannozit và metyl fructozit (tên chung của loại hợp chất này là metyl glicozit).

b) Phản ứng tạo thành ete

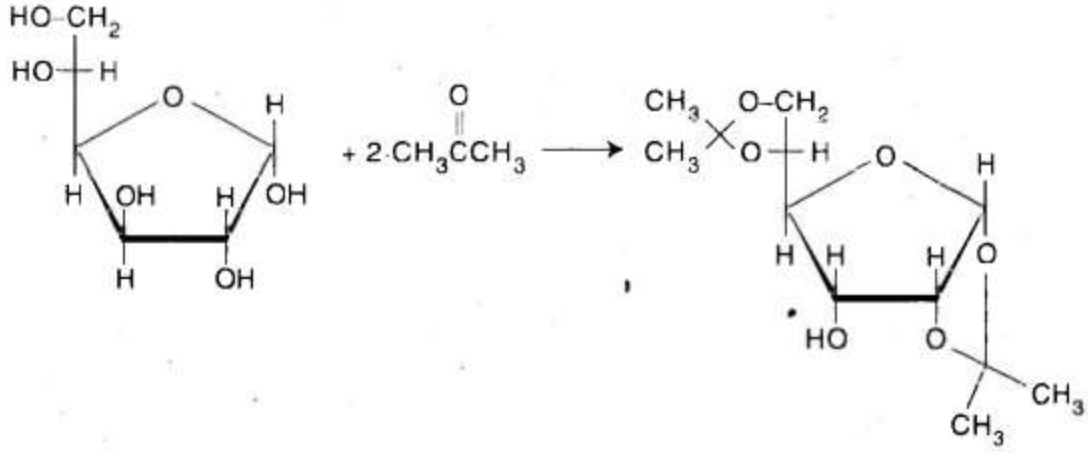
Metyl glucozit và các metyl glicozit khác (metyl mannozit, metyl fructozit,...) tác dụng với CH_3Br hoặc $(CH_3)_2SO_4$ trong môi trường bazơ tạo thành metyl ete của các nhóm OH còn lại. Thí dụ :



Metyl α-D-glucopiranozit — Metyl 2,3,4,6-tetra-O-metyl-α-D-glucopiranozit

c) Phản ứng tạo thành axetal vòng và xetal vòng

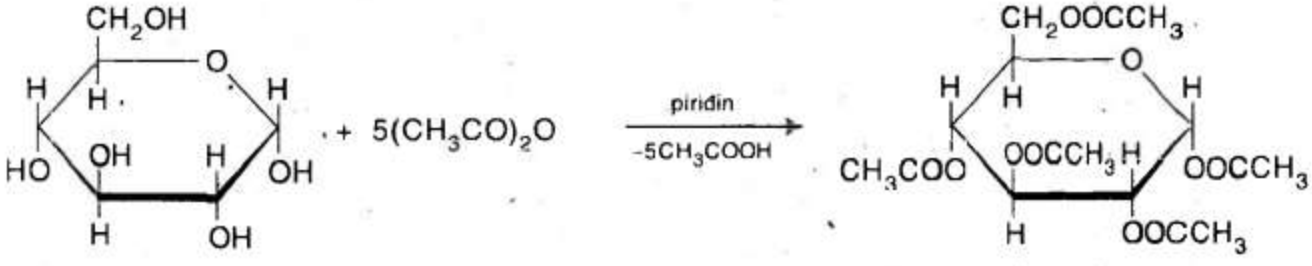
Tương tự 1,2-điol và 1,3-điol, những nhóm OH ở vị trí cis của monosaccarit có thể phản ứng với $C_6H_5CH{=}O$ hoặc CH_3COCH_3 tạo ra xetal vòng. Thí dụ α-D-glucofuranozơ có phản ứng sau đây :



Những phản ứng này được dùng để bảo vệ các cặp nhóm OH trong tổng hợp hữu cơ.

d) Phản ứng tạo thành este

Glucozơ tác dụng với anhiđrit axetic sinh ra glucopiranozơ pentaaxetat :

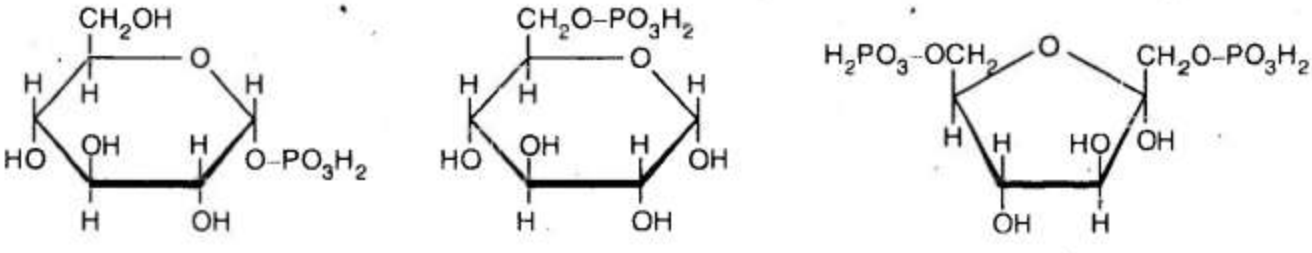


α-D-Glucopiranozơ

α-D-Glucopiranozơ pentaaxetat

Nhóm axetoxi CH_3COO- ở C_1 hoạt động hoá học hơn các nhóm axetoxi khác, nên khi cho pentaaxetat tác dụng với HBr trong axit axetic ở lạnh, nhóm này bị thay thế bằng -Br.

Các este photphat của monosaccarit là những sản phẩm trung gian quan trọng của nhiều quá trình trao đổi chất trong cơ thể. Thí dụ :



Glucozơ 1-photphat

Glucozơ 6-photphat

Fructozơ 1,6-điphotphat

3. Phản ứng cắt mạch cacbon

a) Oxi hoá bằng axit periodic

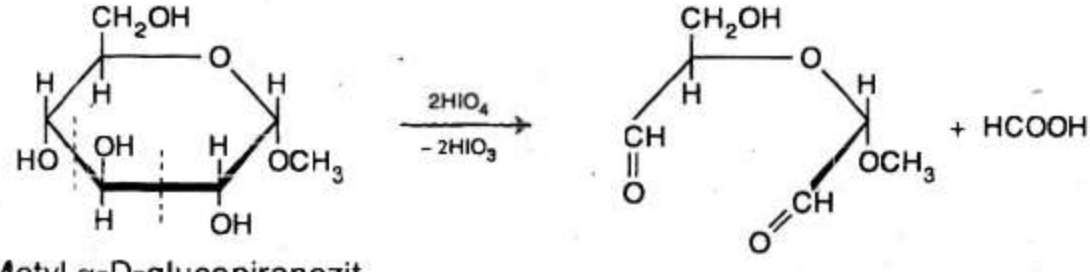
Chất oxi hoá HIO_4 có khả năng oxi hoá cắt mạch -CH(OH)–CH(OH)- và -CH(OH)–CH=O... khi ấy nhóm -CH(OH)– và -CH=O trở thành HCOOH, nhóm $-CH_2OH$ cho HCH=O, còn -CO- cho CO_2. Thí dụ :

$$HOCH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH=O$$

Glucozơ $\xrightarrow[-5HIO_3]{5HIO_4}$ $HCH=O + 5HCOOH$

$$HOCH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$$

Fructozơ $\xrightarrow[-5HIO_3]{5HIO_4}$ $2HCH=O + 3HCOOH + CO_2$



Metyl α-D-glucopiranozit

Phản ứng này được dùng để xác định kích thước vòng của cacbohiđrat.

b) Các phản ứng lên men :

Nhờ tác dụng của các enzim thích hợp glucozơ có thể tham gia các quá trình lên men khác nhau. Thí dụ :

- Lên men rượu sinh ra etanol :

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

- Lên men lactic sinh ra axit lactic :

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} 2CH_3CH(OH)COOH$$

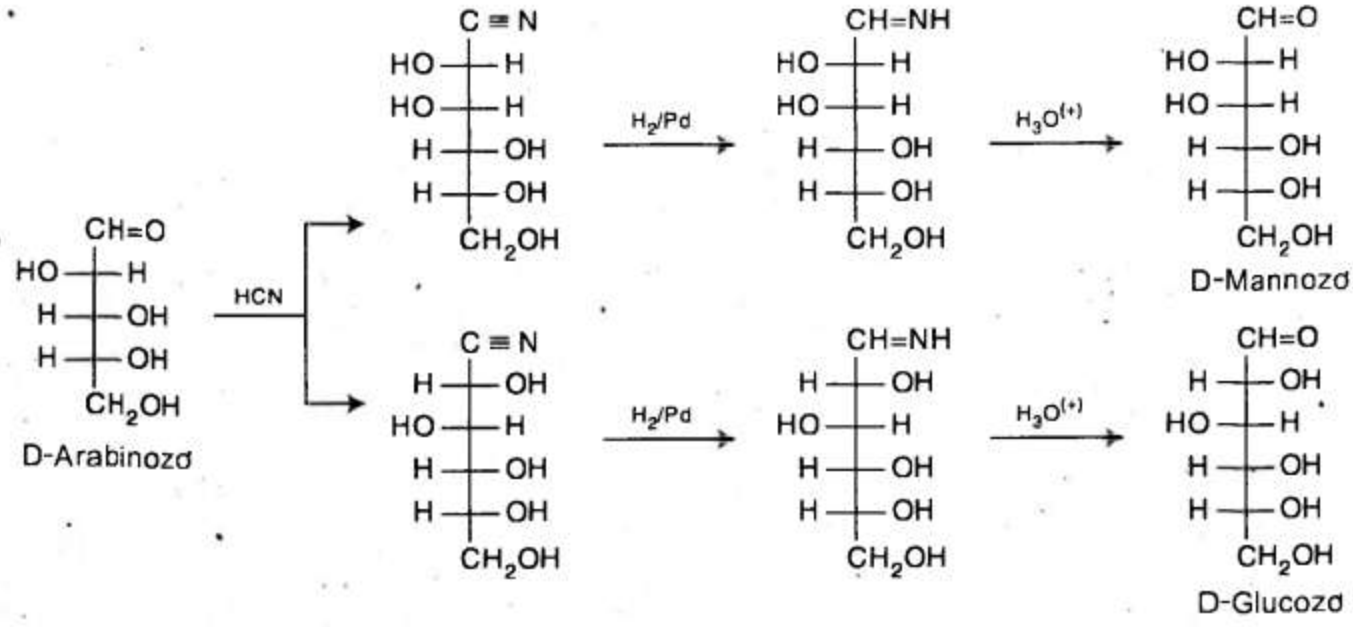
- Lên men butiric sinh ra axit butiric :

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

4. Các phản ứng chuyển hoá một monosaccarit thành monosaccarit khác

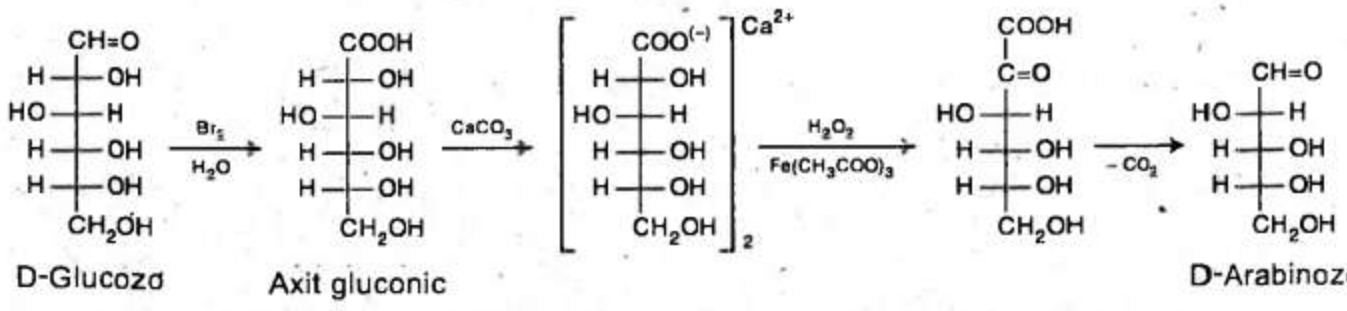
a) Chuyển hoá một anđozơ thành anđozơ cao hơn. Tổng hợp Kiliani

Nguyên tắc chung là cho anđozơ tác dụng với HCN, khử xianohiđrin sinh ra rồi thuỷ phân sản phẩm khử sẽ được hai anđozơ cao hơn là đồng phân cấu hình ở C_2 của nhau. Thí dụ :



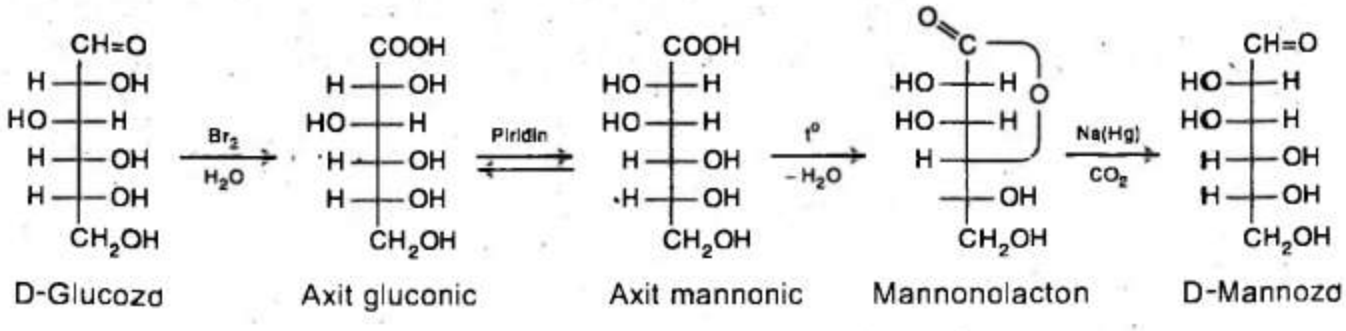
b) Chuyển hoá một anđozơ thành anđozơ thấp hơn. Tổng hợp Ruff

Nguyên tắc chung là oxi hoá một anđozơ thành axit anđonic, sau đó oxi hoá muối canxi của axit đó và đecacboxyl hoá. Thí dụ :



c) Chuyển hoá một anđozơ thành đồng phân cấu hình ở C_2

Nguyên tắc chung là chế hoá axit anđonic với piriđin sẽ được axit anđonic đồng phân, đem lacton hoá rồi khử bằng Na/Hg. Thí dụ :



IV. GIỚI THIỆU MỘT SỐ MONOSACCARIT

Các monosaccarit phổ biến và quan trọng là những hexozơ và pentozơ. Tiêu biểu cho các hexozơ là D-glucozơ và D-fructozơ, còn pentozơ quan trọng nhất là D-ribozơ và dẫn xuất 2-đeoxi- của nó.

1. D-Glucozơ

Trong thiên nhiên, glucozơ có mặt ở hầu hết các bộ phận của cơ thể thực vật, như : rễ, lá, hoa... và nhất là trong quả chín. Đặc biệt, glucozơ có nhiều trong quả nho chín, nên nó còn có tên là *đường nho*. Glucozơ cũng có trong cơ thể người và động vật, chẳng hạn trong máu người luôn luôn có một lượng nhỏ glucozơ.

Glucozơ là chất rắn trắng vị ngọt, có nhiệt độ nóng chảy là 146°C (dạng α-glucozơ) và 150°C (β-glucozơ). Glucozơ dễ tan trong nước ; ít tan trong ancol và hầu như không tan trong ete, benzen...

Trong công nghiệp, glucozơ được điều chế bằng cách thuỷ phân tinh bột (hoặc thuỷ phân xenlulozơ).

Ngoài việc sử dụng trong công nghệ thực phẩm, glucozơ được dùng trong y học làm thuốc tăng lực và là nguyên liệu tổng hợp vitamin C. Glucozơ sinh ra từ sự lên men ngũ cốc và từ sự thuỷ phân xenlulozơ được cho lên men thành etanol.

2. D-Fructozơ

Fructozơ ở trạng thái tự do, có nhiều trong quả chín và mật ong (chiếm ~40%). Fructozơ còn có tên là *levulozơ* vì nó làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang trái.

Fructozơ là chất rắn trắng, t_{nc} 102–104°C, có vị ngọt đậm. Vị ngọt của mật ong do fructozơ là chính, vì fructozơ ngọt hơn glucozơ gấp gần 2,5 lần và ngọt hơn saccarozơ chừng 1,7 lần.

Fructozơ có trong thành phần cấu tạo của đisaccarit saccarozơ, trisaccarit rafinozơ và polisaccarit inulin.

3. D-Ribozơ

D-Ribozơ rất hiếm thấy ở trạng thái tự do hoặc trạng thái kết hợp với monosaccarit khác. Trái lại, D-ribozơ cùng với dẫn xuất 2-đeoxi của nó là 2-đeoxi-D-ribozơ lại có mặt trong tất cả mọi tế bào ở dạng kết hợp với axit photphoric và bazơ dị vòng trong phân tử axit nucleic.

BÀI TẬP

X-1 Phân biệt các khái niệm sau và nêu thí dụ minh hoạ :

a) Monosaccarit ; oligosaccarit ; đisaccarit ; polisaccarit.

b) Anđozơ ; xetozơ ; anđopentozơ ; xetohexozơ.

c) D-Anđozơ ; L-anđozơ.

d) Piranozơ ; furanozơ.

X-2 Viết các phương trình phản ứng nếu có xảy ra khi cho D-fructozơ và D-ribozơ tác dụng với các hoá chất sau :

a) H_2/Ni ;

b) $AgNO_3$ trong amoniac ;

c) Nước brom ;

d) Phenylhiđrazin.

X-3 Người ta điều chế được từ lõi ngô monosaccarit **A** ($C_5H_{10}O_5$). **A** có thể cộng hiđro (Ni xúc tác), khử được $AgNO_3$ trong amoniac và nước brom, chuyển được $Cu(OH)_2$ trong nước thành dung dịch có màu lam đậm.

a) Viết công thức cấu tạo của **A** và các phương trình phản ứng.

b) Viết công thức Fisơ của **A**, biết rằng nó tạo cùng một osazon như D-ribozơ.

c) **A** được chuyển hoá theo sơ đồ sau :

$$\mathbf{A} \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} \mathbf{B} \xrightarrow{HIO_4} \mathbf{C} \xrightarrow[2)\ Br_2/H_2O]{1)\ H_3O^{(+)}} HOOCCOOH + HOOCCH_2OH$$

Hãy suy ra kích thước vòng (5 cạnh hay 6 cạnh) của **A**. Dùng công thức cấu trúc viết sơ đồ các phản ứng.

X-4 Bằng phản ứng hoá học hãy phân biệt các chất trong mỗi dãy sau :

a) Glucozơ ; fomanđehit.

b) Glucozơ ; fomanđehit ; glixerol ;

c) Glucozơ ; fructozơ ; axetanđehit.

d) Glucozơ ; axetanđehit ; glixerol ; etanol.

X-5 Cho *a* gam glucozơ lên men thành rượu với hiệu suất 80%. Khí CO_2 thoát ra được hấp thụ vừa đúng bởi 65,57 ml NaOH 20% (khối lượng riêng 122 g/ml), sản phẩm là muối natri hiđrocacbonat.

Tìm giá trị của *a*.

X-6 Talozơ là đồng phân cấu hình ở C_2 và C_4 của glucozơ.

a) Viết công thức Fisơ của D-talozơ và công thức Havooc của β-D-talopiranozơ

b) Cho biết cấu trúc của các sản phẩm sinh ra khi cho β-D-talopiranozơ tác dụng với mỗi tác nhân phản ứng sau đây : $NaBH_4$; Br_2/H_2O ; HNO_3 loãng nóng ; CH_3CH_2OH/HCl ; $(CH_3CO)_2O$/bazơ.

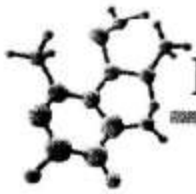
X-7 D-Ribozơ là một anđopentozơ mà tất cả các C* đều có cấu hình *R*. Trong dung dịch nước, D-ribozơ tồn tại ở 4 dạng vòng.

a) Viết công thức Havooc và gọi tên 4 dạng vòng của D-ribozơ.

b) β-D-Ribofuranozơ được chuyển hoá theo sơ đồ.

$$\beta\text{-D-Ribofuranozơ} \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} \cdots \xrightarrow[H^{(+)}]{CH_3COCH_3} \cdots \xrightarrow[t^0]{KMnO_4} \cdots \xrightarrow{H_3O^{(+)}} \cdots \xrightarrow[H_2O]{Br_2} \mathbf{X}$$

Dùng công thức cấu trúc viết sơ đồ các phản ứng.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ Xb

ĐỒNG PHÂN KHÔNG GIAN CỦA MONOSACCARIT

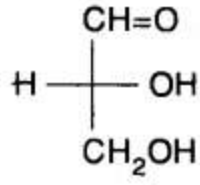
1. Đồng phân không gian của dạng mạch hở

a) Andozơ

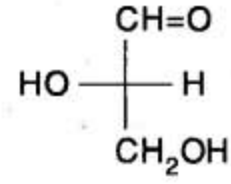
Ta biết rằng khi phân tử có *n* nguyên tử C^* khác nhau sẽ có 2^n đồng phân quang học ; chúng họp thành 2^{n-1} cặp đối quang.

Các anđotriozơ, -tetrozơ, -pentozơ và -hexozơ lần lượt có 1, 2, 3 và $4C^*$, do đó lần lượt có 2, 4, 8 và 16 đồng phân quang học (x. Bảng X-1).

Glixeranđehit (anđotriozơ), có hai đồng phân :

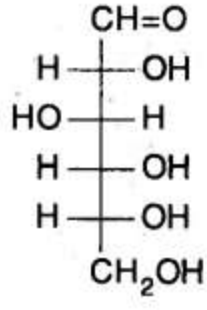


D-(+)-Glixeranđehit

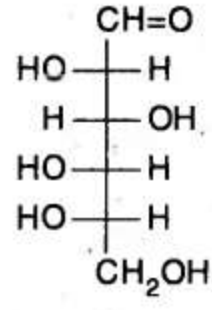


L-(–)-Glixeranđehit

Trên công thức Fisơ của D-(+)-glixeranđehit, nhóm -OH ở C^* hướng về bên phải. Đây là trường hợp được chọn làm chuẩn. Các monosaccarit mà nhóm -OH ở C^* đánh số cao nhất (gần với nhóm $-CH_2OH$) hướng về bên phải như D-(+)-glixeranđehit đều được xếp vào dẫy D (Bảng X-1). Trái lại, nếu nhóm -OH đó hướng về bên trái như L-(–)-glixeranđehit thì được xếp vào dãy L. Thí dụ :



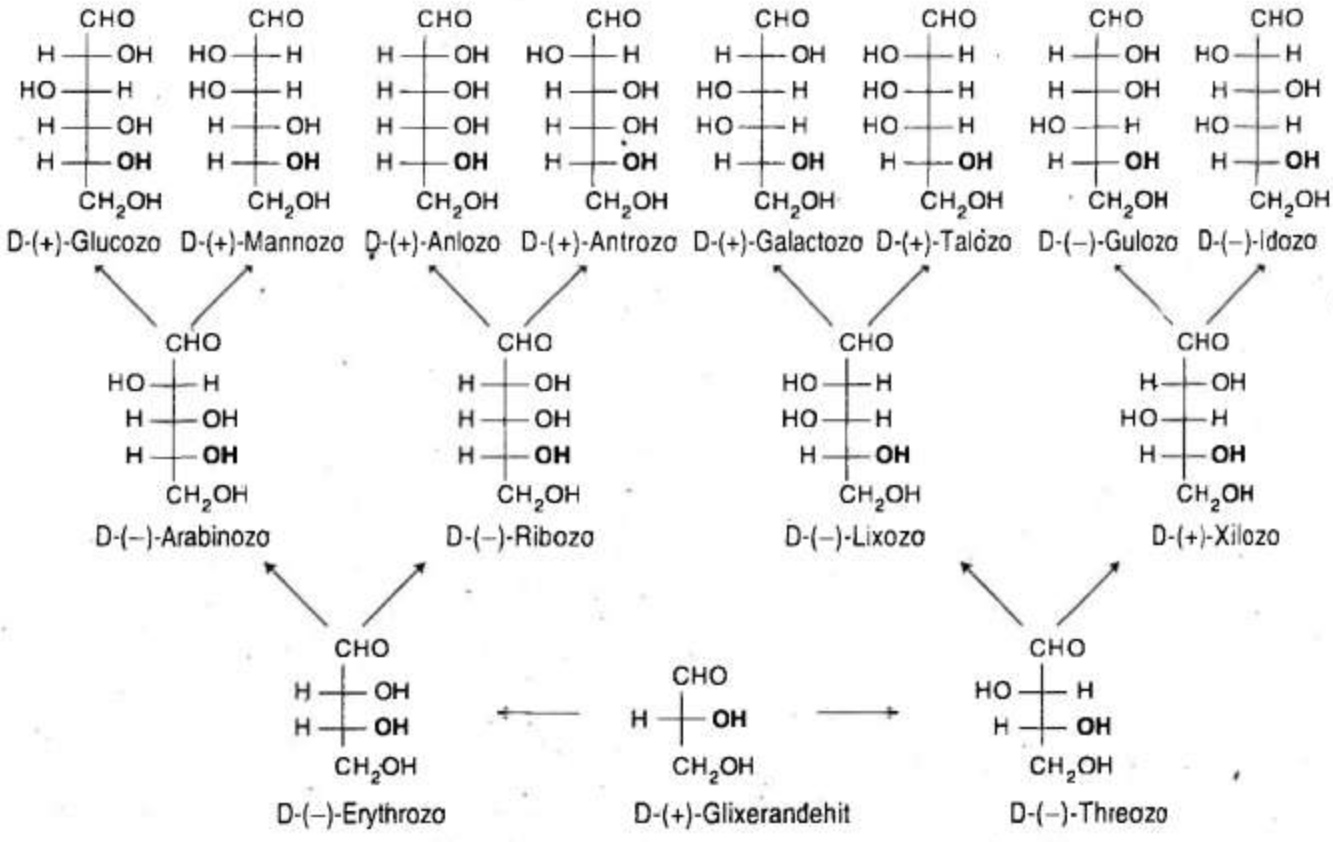
D-(+)-Glucozơ



L-(–)-Glucozơ

Hầu hết các monosaccarit trong thiên nhiên đều thuộc dãy D. Chú ý rằng, các chất trong dãy D có thể làm quay mặt phẳng phân cực sang bên phải (thí dụ glucozơ, mannozơ...) hoặc sang trái (thí dụ : gulozơ, ribozơ...).

Bảng X-1 CÁC ĐỒNG PHÂN KHÔNG GIAN CỦA D-ANĐOZƠ



b) Xetozơ

Các xetozơ có cùng số C với anđozơ sẽ có số C* ít hơn, do đó số đồng phân quang học cũng ít hơn. Vì vậy, xetotriozơ không có đồng phân quang học, xetohexozơ chỉ có 8 đồng phân (4 thuộc dãy D và 4 nữa thuộc dãy L). (x. Bảng X-2).

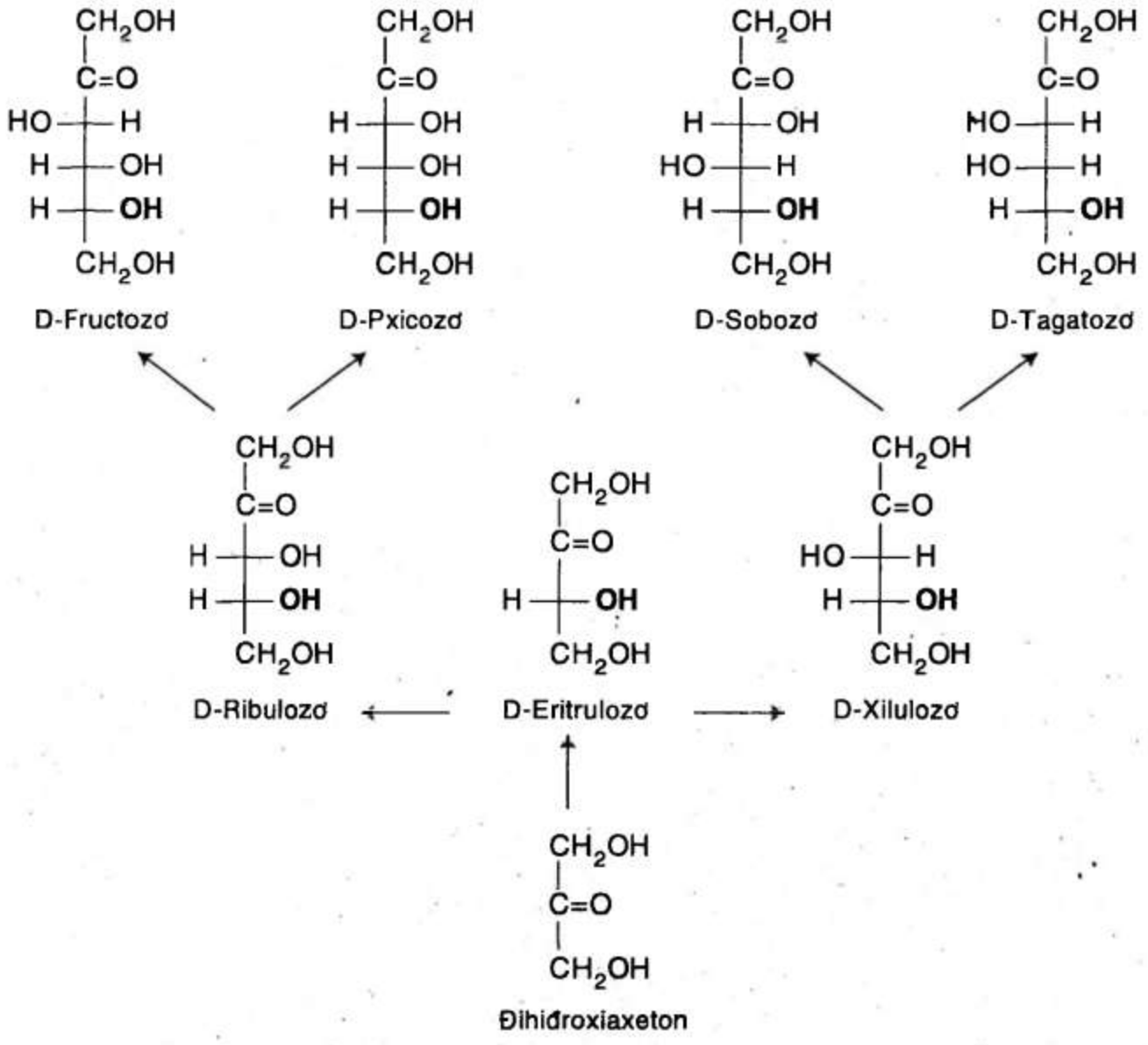
2. Đồng phân không gian của dạng vòng

a) Cấu hình α và β

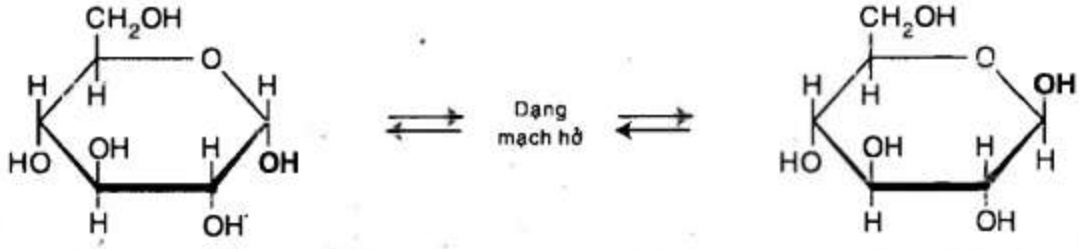
Nếu tinh chế D-glucozơ bằng cách kết tinh lại trong metanol ta được những tinh thể nóng chảy ở 147°C và năng suất quay cực riêng $[\alpha] = +113^{o}$; năng suất quay cực này của dung dịch sẽ tự giảm dần xuống tới $+52,5^{o}$.

Nếu tinh chế D-glucozơ trong nước nóng, ta thu được những tinh thể khác, nóng chảy ở 150°C, năng suất quay cực riêng của dung dịch mới pha chế là $+19^{o}$, giá trị này tăng dần lên tới $+52,5^{o}$C.

Bảng X-2 CÁC ĐỒNG PHÂN KHÔNG GIAN CỦA D-XETOZƠ



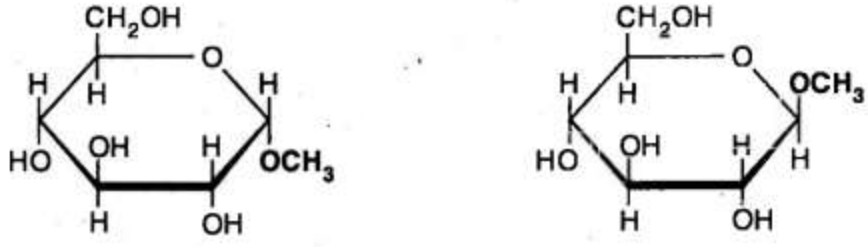
Đó là vì glucozơ có hai dạng vòng piranozơ khác nhau chỉ bởi hướng không gian của nhóm -OH hemiaxetal ở C_1^*. (Dạng vòng có $5C^*$ so với $4C^*$ ở dạng mạch hở). Nếu nhóm -OH đó ở cùng một phía với nhóm -OH (hoặc nguyên tử -O-) quyết định cấu hình D hay L của phân tử, ta có dạng α. Trong trường hợp D-glucozơ, đó là α-D-glucopiranozơ (t_{nc} 147°C, [α] = +113°C). Trái lại, nếu nhóm -OH hemiaxetal hướng về phía đối lập, ta có β-D-glucopiranozơ (t_{nc} 150°C, [α] = +19°). Hai dạng *α* và *β* trong dung dịch tồn tại ở trạng thái cân bằng (sự chuyển hoá qua lại phải qua dạng mạch hở làm trung gian) ; ở trạng thái đó dạng α chiếm ~36% còn dạng *β* chiếm ~64%, hỗn hợp cân bằng có [α] = +52,5° :



Dạng α (36%)
t_{nc} 147°C ; [α] = + 113°

Dạng β (64%)
t_{nc} 105°C ; [α] = + 19°

Chú ý rằng các glucozit cũng có hai dạng α và β như glucozơ nhưng không tự chuyển hoá lẫn nhau được vì không còn nhóm -OH hemiaxetal tự do để tạo ra mạch hở. Thí dụ các metyl D-glucopiranozit :



Dạng α
116°C ; [α] = + 158°

Dạng β
105°C ; [α] = – 34°

. Khi thuỷ phân mỗi dạng đó trong môi trường axit ta đều thu được một hỗn hợp α- và β-D-glucozơ.

Các monosaccarit khác, như mannozơ, ribozơ, fructozơ, v.v... cũng có các dạng α và β của chúng.

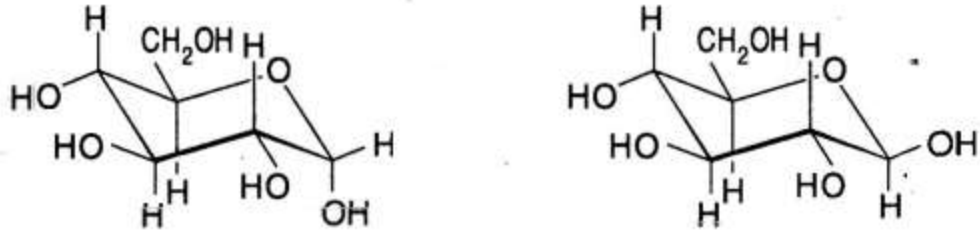
b) Cấu dạng của các piranozơ

Ta biết rằng dạng bền của xiclohexan là dạng ghế.

Tương tự như vậy, các piranozơ cũng tồn tại ở dạng ghế với hai kiểu C1 và 1C :

C1 1C

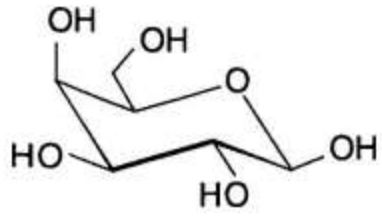
Đối với glucozơ và hầu hết các hexopiranozơ khác, dạng C1 bền hơn dạng 1C. Vì vậy ta có thể viết một cách chính xác hơn công thức của α- và β-D-glucopiranozơ như sau :



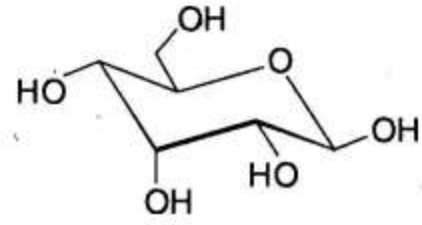
α-D-Glucopiranozơ β-D-Glucopiranozơ

β-D-Glucopiranozơ bền hơn α-D-glucopiranozơ vì tất cả các nhóm thế (-OH và $-CH_2OH$) ở vòng piranozơ đều ở vị trí *e*, trong khi đó ở α-D-glucopiranozơ chỉ có 4 nhóm thế ở vị trí *e* còn một nhóm ở vị trí *a*.

Tương tự như vậy, ở D-galactozơ và D-anlozơ (hai đồng phân cấu hình lần lượt ở C_4 và C_3 của glucozơ) dạng β cũng là những dạng bền so với α :

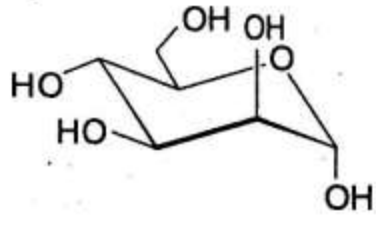


β-D-Galactopiranozơ

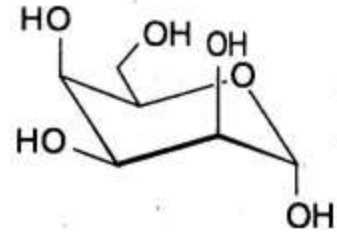


β-D-Anlopiranozơ

Tuy nhiên, đối với mannozơ (đồng phân cấu hình ở C_2), talozơ (đồng phân cấu hình ở C_2 và C_4), dạng α lại bền hơn dạng *β*.

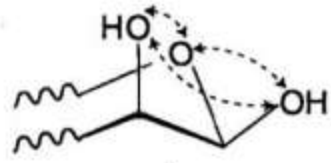


α-D-Mannopiranozơ

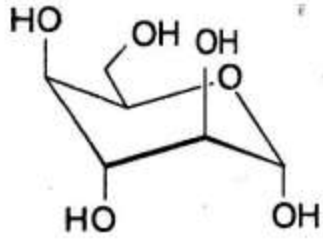


α-D-Taldpiranozơ

Đây là những trường hợp mà ở dạng C1 nhóm 2-OH có vị trí *a*. Khi 2-OH ở vị trí *a* mà 1-OH ở vị trí *e* sẽ xuất hiện một số tương tác bất lợi cho độ bền, mà nổi bật nhất là tương tác đẩy yếu giữa ba nguyên tử oxi :

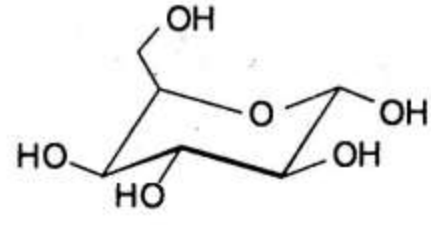


Trong khi glucozơ và hầu hết các hexopiranozơ có dạng C1 bền hơn dạng 1C thì idopiranozơ ngược lại có dạng 1C bền hơn C1, vì ở dạng C1 có nhiều nhóm thế ở vị trí *a*. Thí dụ :



Dạng *C1*
α-D-Idopiranozơ
(4 nhóm thế ở vị trí *a*)

<



Dạng *1C*
α-D-Idopiranozơ
(chỉ có 1 nhóm thế ở vị trí *a*)

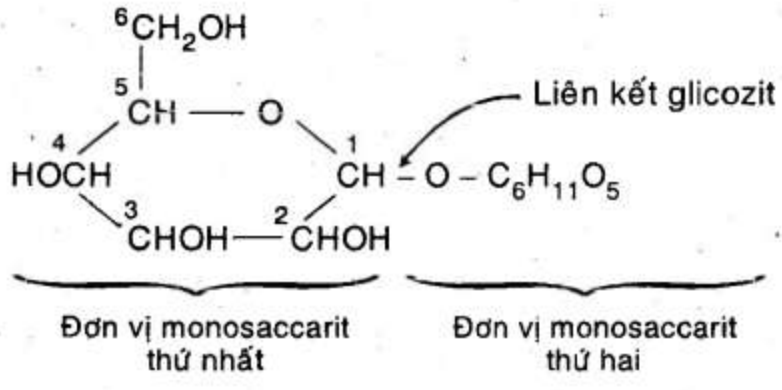
§X-2 ĐISACCARIT

Đisaccarit, những oligosaccarit đơn giản và quan trọng nhất, là những cacbohiđrat mà phân tử được cấu thành bởi hai đơn vị monosaccarit. Những đisaccarit tiêu biểu và quan trọng là saccarozơ, mantozơ, lactozơ... chúng đều có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$ và tồn tại phổ biến trong thiên nhiên.

I. CẤU TRÚC

Phân tử đisaccarit do hai đơn vị monosaccarit nối với nhau bằng liên kết glicozit giữa nguyên tử C_1 của đơn vị monosaccarit thứ nhất với nguyên tử oxi ở cacbon (C_2 hoặc C_4...) của đơn vị monosaccarit thứ hai.

Thường thì đơn vị monosaccarit thứ nhất là một hexopiranozơ (6C, dạng vòng 6 cạnh), còn đơn vị monosaccarit thứ hai là một hexozơ (6C) nào đó :



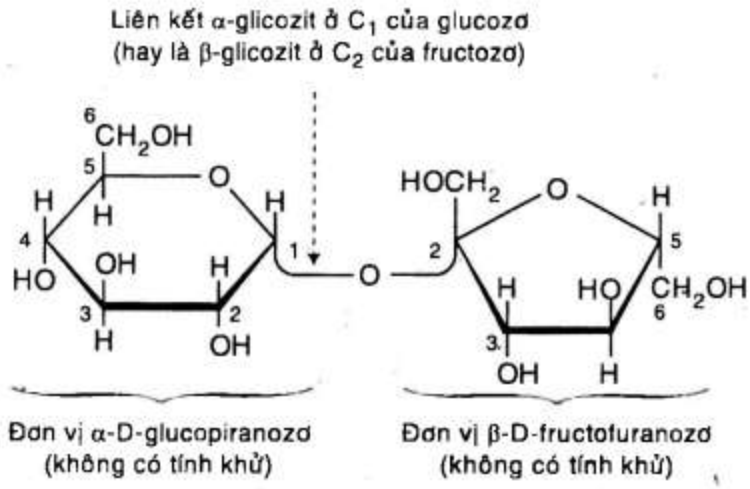
Cấu trúc của các đisaccarit khác nhau về những mặt sau đây :

• Bản chất của đơn vị monosaccarit thứ nhất (glucozơ hay một đồng phân không gian của glucozơ) ; monosaccarit đó ở dạng α hay β (thí dụ : α-glucozơ hay β-glucozơ).

• Bản chất của đơn vị monosaccarit thứ hai (glucozơ, hay fructozơ...) ; monosaccarit đó có vòng 5 cạnh hay 6 cạnh, ở dạng α hay β.

• Vị trí của đơn vị monosaccarit thứ hai (C_1, C_2, C_4 hay C_6...) nối với C_1 của đơn vị monosaccarit thứ nhất qua nguyên tử O.

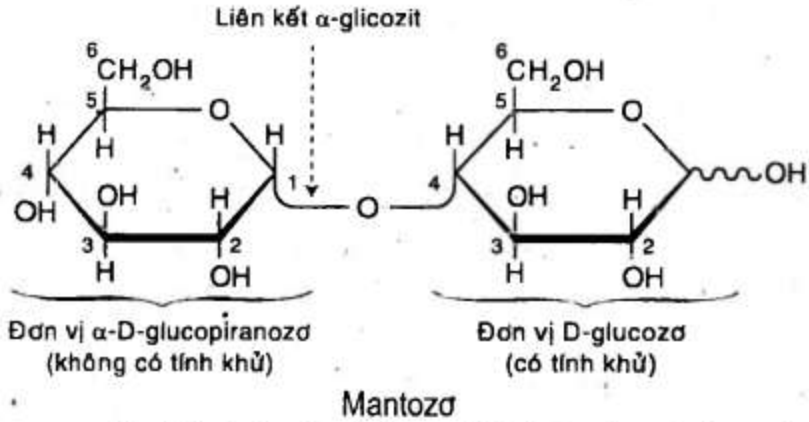
1. Saccarozơ hay (α-D-glucopiranozyl)-β-D-fructofuranozit hoặc (β-D-fructofuranozyl)-α-D-glucopiranozit :



Saccarozơ

Trong phân tử saccarozơ không còn nhóm -OH hemiaxetal tự do nên không có dạng mạch hở, do đó không có tính chất của nhóm cacbonyl. Đó là một *disaccarit không có tính khử.*

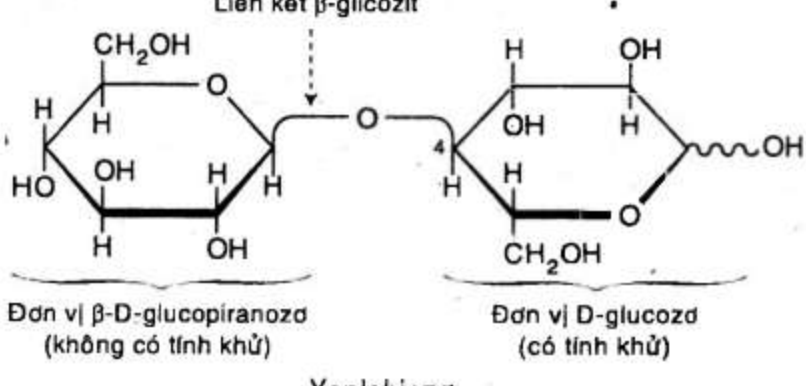
2. Mantozơ hay 4-*O*-(α-D-glucopiranozyl)-D-glucopiranozơ hoặc α-D-glucopiranozyl-(1→4)-D-glucopiranozơ



Mantozơ

Đơn vị monosaccarit thứ hai có nhóm -OH hemiaxetal tự do, do đó có thể có dạng mạch hở. Vì vậy mantozơ thuộc loại *disaccarit có tính khử.*

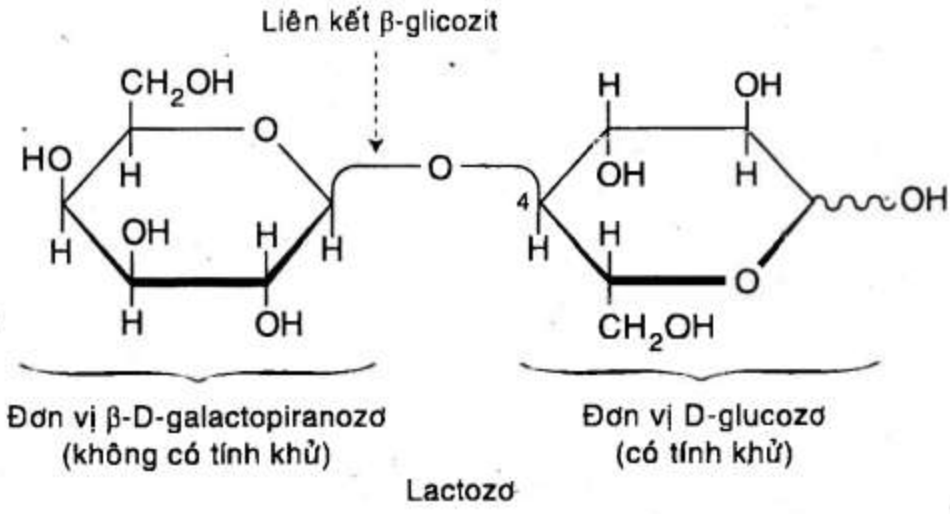
3. Xenlobiozơ hay 4-*O*-(β-D-glucopiranozyl)-D-glucopiranozơ hoặc β-D-glucopiranozyl-(1→4)-D-glucopiranozơ



Xenlobiozơ

Xenlobiozơ cũng là một *đissaccarit có tính khử.*

4. Lactozơ hay là 4-*O*-(β-D-galactopiranozyl)-D-glucopiranozơ hoặc β-D-glucopiranozyl-(1 → 4)-D-glucopiranozơ



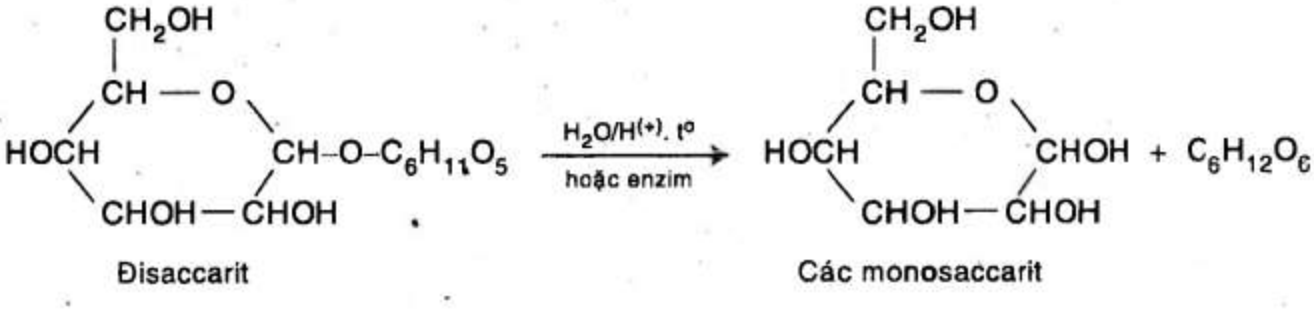
Lactozơ

Lactozơ là *đisaccarit có tính khử.*

II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng thuỷ phân

Vì có liên kết glicozit, tất cả các đisaccarit đều dễ dàng bị thuỷ phân tạo thành hai phân tử monosaccarit khi đun nóng với dung dịch axit vô cơ loãng, hoặc nhờ tác dụng xúc tác của enzim thích hợp (α-glucoziđaza hoặc β-fructoziđaza cho saccarozơ ; α-glucoziđaza cho mantozơ ; β-galactoziđaza cho galactozơ) :

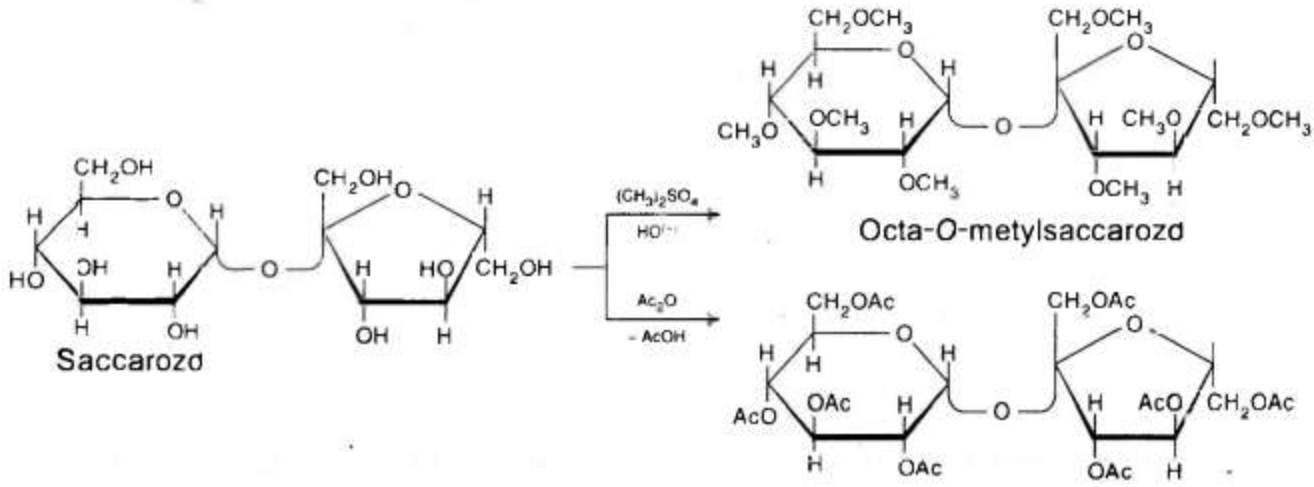


Như vậy sau khi thuỷ phân, saccarozơ cho glucozơ và fructozơ, mantozơ cho glucozơ, lactozơ cho galactozơ và glucozơ, còn xenlobiozơ cho glucozơ.

2. Phản ứng của các nhóm -OH

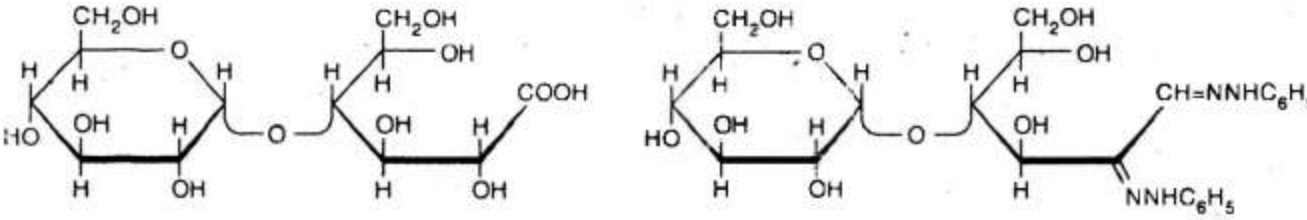
a) Tương tự monosaccarit, các đisaccarit có thể tác dụng với $Cu(OH)_2$ tạo thành những dung dịch phức chất của Cu^{2+} có màu xanh.

b) Các đisaccarit có thể tham gia các phản ứng *ete hoá* và *este hoá*. Thí dụ từ saccarozơ có thể điều chế octametylsaccarozơ và saccarozơ octaaxetat :



3. Phản ứng của nhóm -CH=O

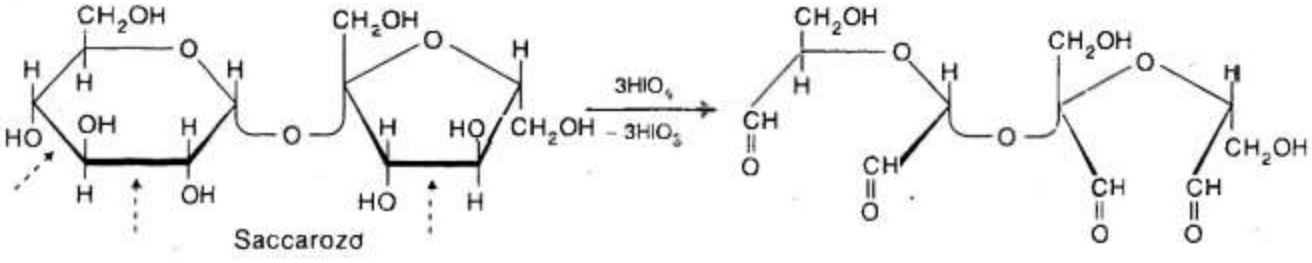
Những đisaccarit có tính khử, tức là những đisaccarit có nhóm -OH hemiaxetal tự do, như mantozơ, lactozơ... thể hiện các tính chất của nhóm -CH=O, như : khử $Ag^{(+)}$ (trong amoniac), Cu^{2+}, nước brom, tác dụng với phenylhiđrazin tạo thành osazon, v.v... Thí dụ : mantozơ bị oxi hoá bởi nước brom cho axit mantobionic, tác dụng với phenylhiđrazin cho mantosazon :



Những đisaccarit không có tính khử, như saccarozơ, không còn -OH hemiaxetal do đó không chuyển sang dạng mạch hở được nên không có tính chất của nhóm anđehit.

4. Phản ứng oxi hoá cắt mạch bởi axit periođic

Tương tự monosaccarit, các đisaccarit cũng bị oxi hoá bởi HIO_4 làm đứt mạch cacbon. Thí dụ :



III. GIỚI THIỆU MỘT SỐ ĐISACCARIT

1. Saccarozơ

Saccarozơ là chất rắn kết tinh, tan tốt trong nước. Độ tan trong nước (g/100g H_2O) ở 25°C là 204, ở 100°C là 487. Saccarozơ nóng chảy ở 186°C (phân huỷ). Saccarozơ ngọt hơn glucozơ nhưng kém fructozơ.

Saccarozơ có nhiều trong giới thực vật, đặc biệt trong thân cây mía (vì thế có tên *đường mía*), trong củ cải đường (*đường củ cải*) và quả thốt nốt (*đường thốt nốt*). Trong đời sống, saccarozơ có những tên khác nhau : *đường phèn* (saccarozơ kết tinh ở ~30°C dưới dạng những cục lớn), *đường kính* (saccarozơ có độ tinh khiết khá cao), *đường cát* (saccarozơ có lẫn tạp chất màu vàng nâu), v.v...

Trong khi nhiều nước châu Âu sản xuất đường saccarozơ từ củ cải đường thì nhiều nước nhiệt đới (trong đó có Cuba và Việt Nam) lại sản xuất đường từ mía.

Ở Việt Nam ta có nhiều vùng trồng mía rất tốt, đang cung cấp nguyên liệu cho các nhà máy đường ở Hà Tây (Vạn Điểm), Phú Thọ (Việt Trì), Hà Nam (Vĩnh Trụ), Quảng Ngãi, Phú Yên, Khánh Hoà, v.v...

Quy trình sản xuất đường từ mía gồm các giai đoạn chính sau đây :

a) Mía được nghiền và ép lấy nước mía ; bã mía được chiết bằng nước nóng cho tới khi chỉ còn 0,2 – 0,4% đường.

b) Nước mía thu được có màu nâu nhạt, chứa 14 – 17% đường, được chế hoá với vôi sữa ở khoảng 60°C để làm kết tủa các tạp chất như protein, axit photphoric, axit oxalic, axit xitric, v.v... còn saccarozơ được chuyển một phần thành canxi saccarat $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.2H_2O$ tan trong nước. Sau khi lọc bỏ kết tủa, cho khí CO_2 sục vào dung dịch cho tới bão hoà để tách hết Ca^{2+} từ canxi saccarat ra dưới dạng $CaCO_3$:

$$\underset{\text{Canxi saccarat}}{C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.2H_2O} + CO_2 \rightarrow \underset{\text{Saccarozơ}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Lọc bỏ kết tủa.

c) Bão hoà bằng khí CO_2 một lần nữa, rồi lọc qua than xương hoặc chế hoá với SO_2 để tẩy màu.

d) Cô đặc nước lọc được (dung dịch đường không màu) dưới áp suất thấp. Làm nguội rồi dùng máy li tâm tách lấy đường kết tinh.

Phần nước đường không thể kết tinh được, do chứa nhiều tạp chất, gọi là *rỉ đường* dùng để sản xuất ancol etylic.

2. Mantozơ

Mantozơ là chất rắn, nóng chảy ở 160–165°C (phân huỷ). Tương tự glucozơ, mantozơ tồn tại ở hai dạng đồng phân lập thể là α-mantozơ và β-mantozơ(*).

Mantozơ là chất đường chủ yếu trong mạch nha (*đường mạch nha*). Nó là sản phẩm của sự thuỷ phân tinh bột. Trong nhiều cơ quan của thực vật bậc cao, nhất là rễ cây, luôn luôn có một lượng rất nhỏ mantozơ.

3. Lactozơ

Lactozơ là chất rắn nóng chảy ở 202°C (phân huỷ), tan trong nước. Có hai dạng : α-lactozơ và β-lactozơ.

Người ta tìm thấy lactozơ trong sữa của động vật có vú và sữa người (4–5% sữa bò, 5–7% sữa người). Vì thế, lactozơ còn có tên là *đường sữa*.

BÀI TẬP

X-8 So sánh cấu trúc của các đisaccarit : mantozơ, saccarozơ, xenlobiozơ và lactozơ. Chất nào tác dụng được với $Cu(OH)_2$ cho dung dịch màu lam đậm ? Chất nào khử được $AgNO_3$ trong amoniac ? Chất nào bị thuỷ phân khi đun nóng với dung dịch HCl ? Viết các phương trình phản ứng thuỷ phân.

X-9 Trehalozơ là một cacbohiđrat không có tính khử với công thức $C_{12}H_{22}O_{11}$. Khi thuỷ phân trehalozơ người ta thu được sản phẩm duy nhất là α-D-glucopiranozơ.
Viết công thức cấu trúc của trehalozơ.

X-10 Viết công thức cấu trúc của lactozơ và phương trình phản ứng với các chất sau :

a) Phenylhiđrazin ;
b) Nước brom ;
c) Metanol được bão hoà bằng khí HCl.
d) $AgNO_3$/amoniac ;
e) H_2/Ni ;
f) $H_3O^{(+)}$ rồi H_2/Ni.

X-11 Viết phương trình phản ứng tạo thành saccarozơ octaaxetat xuất phát từ saccarozơ.
Nếu đun saccarozơ octaaxetat với dung dịch kiềm loãng và với dung dịch axit loãng thì sản phẩm của mỗi phản ứng có khử được $AgNO_3$ hay không ? Tại sao ?

X-12 Cho một thuốc thử duy nhất là **X** ; với thuốc thử đó có thể phân biệt được các dung dịch trong mỗi trường hợp sau :

(*) Chú ý rằng, mantozơ có đồng phân cấu tạo isomantozơ hay là 6-*O*-(α-D-glucopiranozyl)-D-glucopiranozơ.

a) Saccarozơ và glucozơ ;

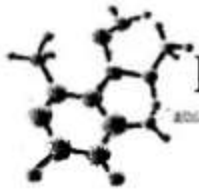
b) Saccarozơ và mantozơ ;

c) Saccarozơ, mantozơ và axetandehit.

X là chất gì ? Cách phân biệt các dung dịch nêu trên như thế nào ?

X-13 Thuỷ phân hợp chất **A** bằng enzim thu được đisaccarit **B** và ancol salixylic *o*-$HOC_6H_4CH_2OH$. Metyl hoá (nhờ CH_3I/HO^-) **A** rồi thuỷ phân (nhờ H_2O/H^+) thu được 2,3,4,6-tetra-*O*-metyl-α-D-glucopiranozơ và 2,3,4-tri-*O*-metyl-β-D-glucopiranozơ.

Hãy tìm công thức cấu trúc của **A** và **B**, biết rằng **A** tham gia một số phản ứng màu của phenol.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ Xc

CÁC CHẤT NGỌT VÀ VỊ NGỌT

Các *monosaccarit* và hầu hết các oligosaccarit thấp đều có vị ngọt. Cảm giác ngọt (ở vị giác) không hoàn toàn giống nhau đối với mọi người ; tuy vậy, có thể so sánh một cách định lượng. Chẳng hạn, lấy một dung dịch saccarozơ 10% trong nước làm chuẩn ; nếu dung dịch 1% của một hợp chất A nào đó đã ngọt bằng dung dịch 10% saccarozơ, ta nói rằng hợp chất đó ngọt hơn saccarozơ 10 lần. Glucozơ không ngọt bằng saccarozơ, song fructozơ lại ngọt hơn saccarozơ.

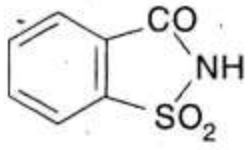
Không riêng gì cacbohiđrat, mà nhiều chất khác cũng có vị ngọt và rất ngọt (xem Bảng X-3).

Bảng X-3 ĐỘ NGỌT TƯƠNG ĐỐI CỦA CÁC CHẤT HOÁ HỌC
(coi độ ngọt của saccarozơ bằng 1)

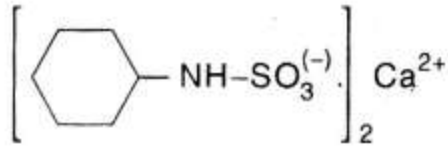
Hợp chất	Độ ngọt	Hợp chất	Độ ngọt
Lactozơ	0,16	Xiclamat	30
Glixerol	0,6	Aspactam	100
Sobitol	0,6	Axetylsunfam K	200
Glucozơ	0,74	Saccarin	500
Xilitol	1,0	Thieno[3,4-*d*]saccarin	1000
Saccarozơ	1,0	P-4000	4000
Fructozơ	1,73		

Chất ngọt không phải là cacbohiđrat được dùng phổ biến nhất là *saccarin*, chất này không có giá trị dinh dưỡng nên được dùng cho người mắc bệnh tiểu đường.

Xiclamat hay canxi xiclohexylsunfamat được tìm ra từ năm 1937. Dùng phối hợp xiclamat với saccarin sẽ cho vị ngọt dễ chịu hơn từng chất thành phần. Tuy nhiên vào thập kỉ 60 của thế kỉ trước, người ta phát hiện ra rằng hỗn hợp xiclamat và saccarin gây bệnh ung thư ở chuột. Vì vậy, một số nước đã cấm dùng xiclamat từ năm 1970.

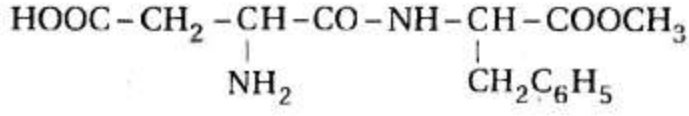


Saccarin



Xiclamat

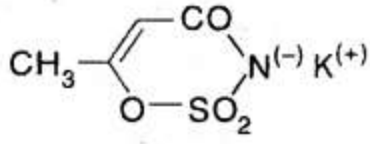
Aspactam là metyl este của một đipeptit gồm axit aspactic và phenylalanin. Nó được dùng rộng rãi từ năm 1980. Nhược điểm của aspactam là bị thuỷ phân dần dần khi bị đun nóng.



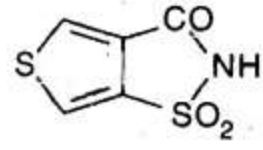
Aspactam hay là metyl *N*-(L-α-aspactyl)-L-phenylalanin

Axetylsunfam K có cấu tạo gần với saccarin, song độ ngọt lại kém. Các nghiên cứu cho thấy không có hiệu ứng phụ gì nghiêm trọng khi dùng axetylsunfam K.

Thieno[3,4-d]saccarin là một dẫn xuất của saccarin nhưng có độ ngọt gấp đôi.

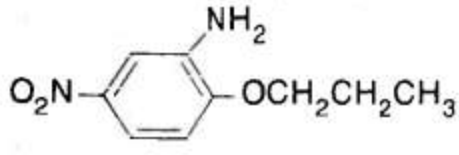


Axetylsunfam



Thieno[3,4-*d*]saccarin

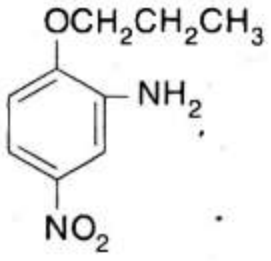
P-4000 là một dẫn xuất của anilin có độ ngọt rất cao (số 4000 nói lên độ ngọt tương đối của hợp chất).



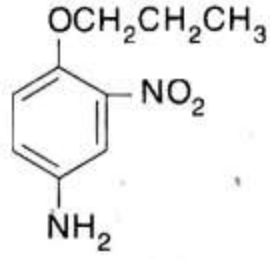
P-4000

Người ta đang nghiên cứu các chất siêu ngọt như superaspactam, thaumatin,... Tuy vậy, mối liên quan giữa cấu trúc và độ ngọt còn chưa được sáng tỏ. Chẳng hạn : trong khi saccarin là chất rất ngọt thì dẫn xuất *N*-metyl của nó lại không ngọt ; trong

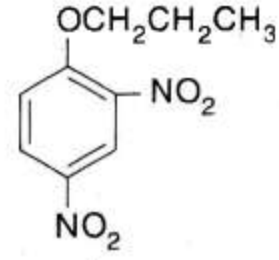
khi P-4000 ngọt hơn saccarozơ tới 4000 lần thì sự hoán vị hai nhóm $-NH_2$ và $-NO_2$ dẫn tới một chất không có vị gì cả, còn sự thay thế nhóm $-NH_2$ bằng nhóm $-NO_2$ lại cho một chất có vị đắng.



P-4000 rất ngọt



Vô vị



Vị đắng

§X-3 POLISACCARIT

Polisaccarit là những polime cacbohiđrat được cấu thành bởi nhiều đơn vị monosaccarit nối với nhau bằng những liên kết glicozit. Nếu các đơn vị monosaccarit trong phân tử thuộc chỉ một loại monosaccarit, ta có *homopolisaccarit*. Thí dụ : tinh bột, glicogen, xenlulozơ... Nếu các đơn vị monosaccarit không giống nhau hoặc có chứa các gốc axit như gốc axit sunfuric, photphoric, axetic... ta có *heteropolisaccarit*.

Quan trọng hơn cả là các homopolisaccarit tinh bột, xenlulozơ và glicogen.

I. TINH BỘT

1. Tính chất vật lí. Trạng thái thiên nhiên

Tinh bột là chất rắn, trắng, vô định hình, không tan trong nước nguội. Trong nước nóng (từ 65°C trở lên) tinh bột cho ta dung dịch keo nhớt, gọi là *hồ tinh bột*.

Tinh bột là polisaccarit dự trữ thực vật và là chất dinh dưỡng cơ bản của người. Tinh bột được tích luỹ chủ yếu trong các loại hạt (gạo, mì, ngô...), củ (khoai, sắn...) và quả (táo, chuối...). Gạo chứa tới 70 – 80% là tinh bột ; trong ngô và mì, tinh bột chiếm 65 – 70% còn trong khoai tây chỉ 16 – 19%.

2. Cấu trúc

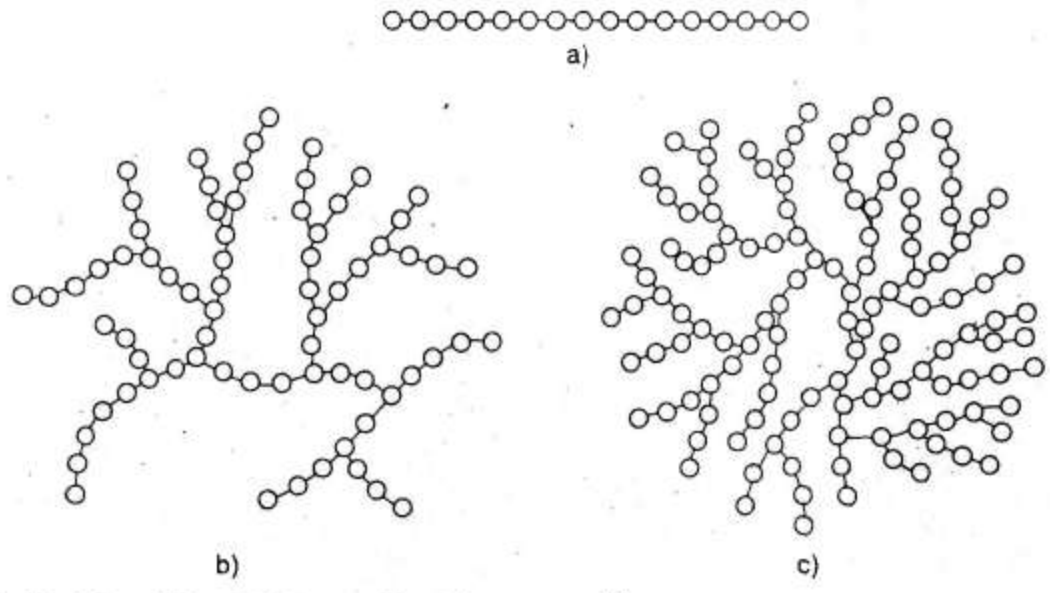
Tinh bột có phân tử khối rất lớn. Khi đem thuỷ phân đến cùng, tinh bột cho ta glucozơ. Vậy có thể coi tinh bột là polime do nhiều mắt xích glucozơ liên

kết với nhau và có công thức $(C_6H_{10}O_5)_n$, n = từ 1000 đến 6000. Thực chất tinh bột là một hỗn hợp của hai loại polisaccarit là *amilozơ* và *amilopectin*.

Tỉ lệ amilozơ : amilopectin thay đổi tuỳ theo loại tinh bột. Thường thì amilozơ chỉ chiếm 10 – 20% còn amilopectin 80 – 90%. Gạo nếp và ngô nếp chứa nhiều amilopectin hơn gạo tẻ và ngô tẻ ; vì vậy cơm nếp và ngô nếp chín luôn luôn dẻo hơn cơm tẻ và ngô tẻ.

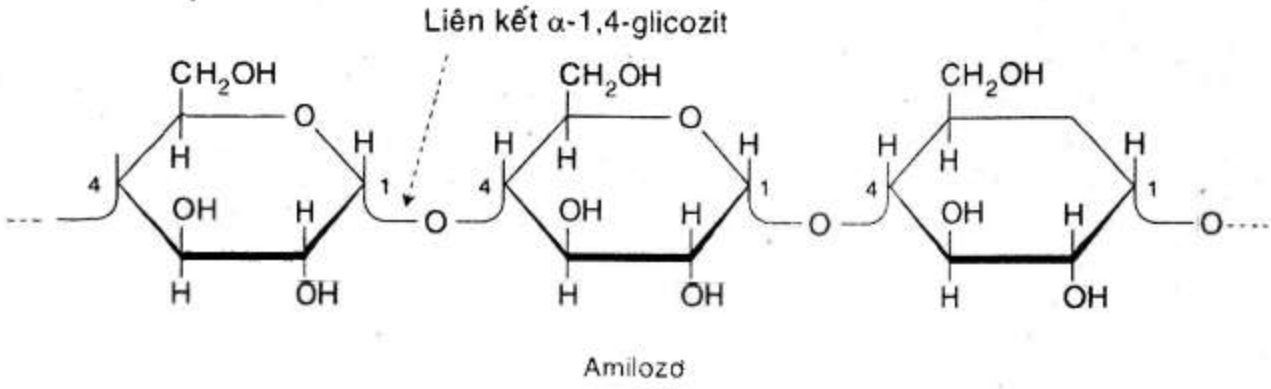
a) Amilozơ

Amilozơ là polime có mạch không phân nhánh, phân tử khối khoảng 200000 *u* (đvC), còn amilopectin có mạch phân nhánh, mỗi nhánh gồm 20 – 25 đơn vị $C_6H_{10}O_5$ (x. Hình X-1), phân tử khối khoảng 1 triệu *u* (đvC).

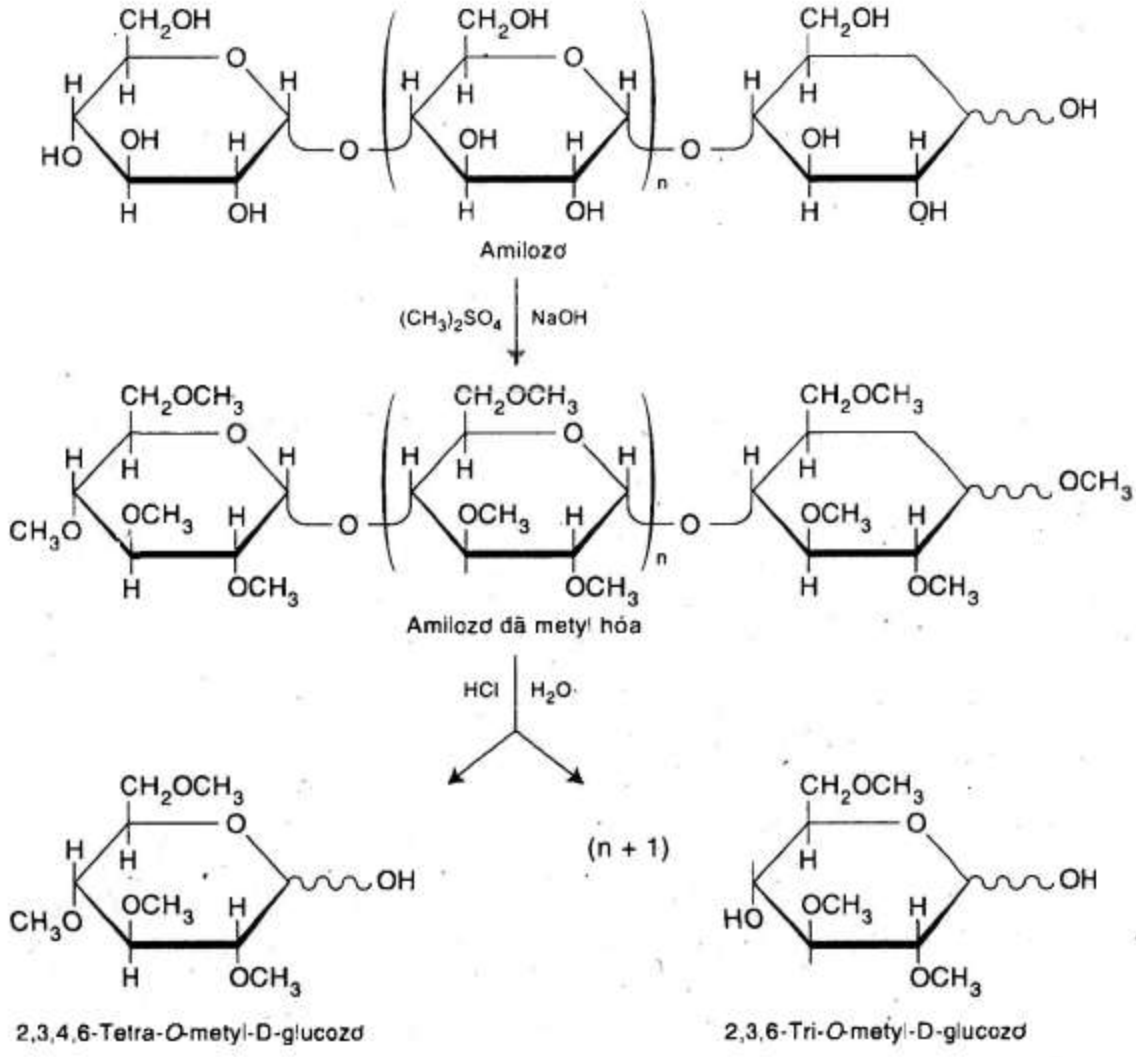


Hình X-1 Sơ đồ minh hoạ cấu trúc phân tử amilozơ (a), amilopectin (b) và glicogen (c) (Mỗi vòng tròn tượng trưng cho một mắt xích $C_6H_{10}O_5$)

Trong phân tử amilozơ các mắt xích α-glucozơ nối với nhau bằng liên kết α-1,4-glicozit tức là liên kết C_1 của mắt xích này với oxi ở C_4 của mắt xích khác tương tự như ở phân tử mantozơ :



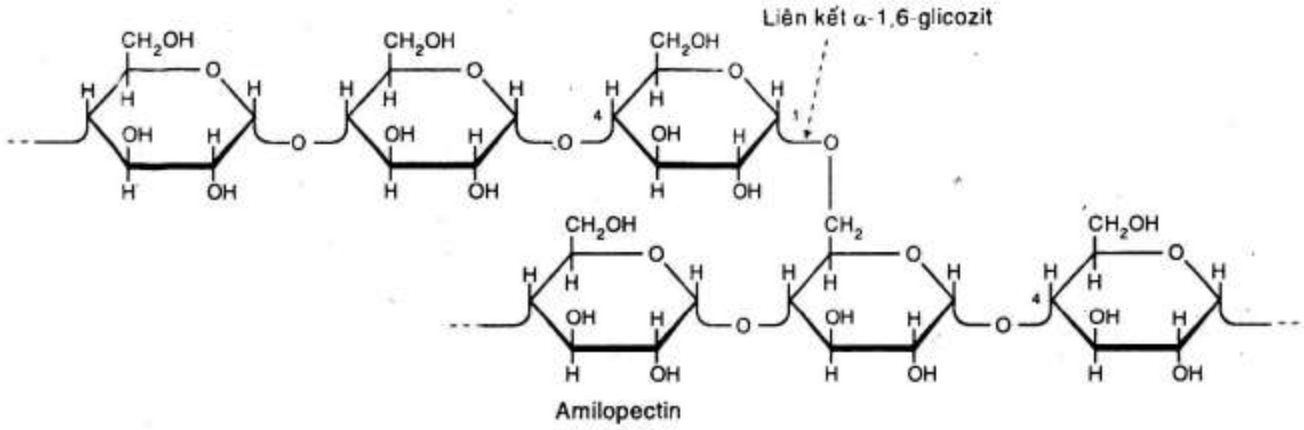
Cấu trúc trên được xác nhận bằng phản ứng metyl hoá triệt để amilozơ rồi thuỷ phân hoàn toàn sản phẩm sinh ra. Khi ấy thu được hầu như chỉ 2,3,6-tri-*O*-metyl-D-glucozơ và chỉ một lượng rất nhỏ (khoảng 0,25%) 2,3,4,6-tetra-*O*-metyl-D-glucozơ.



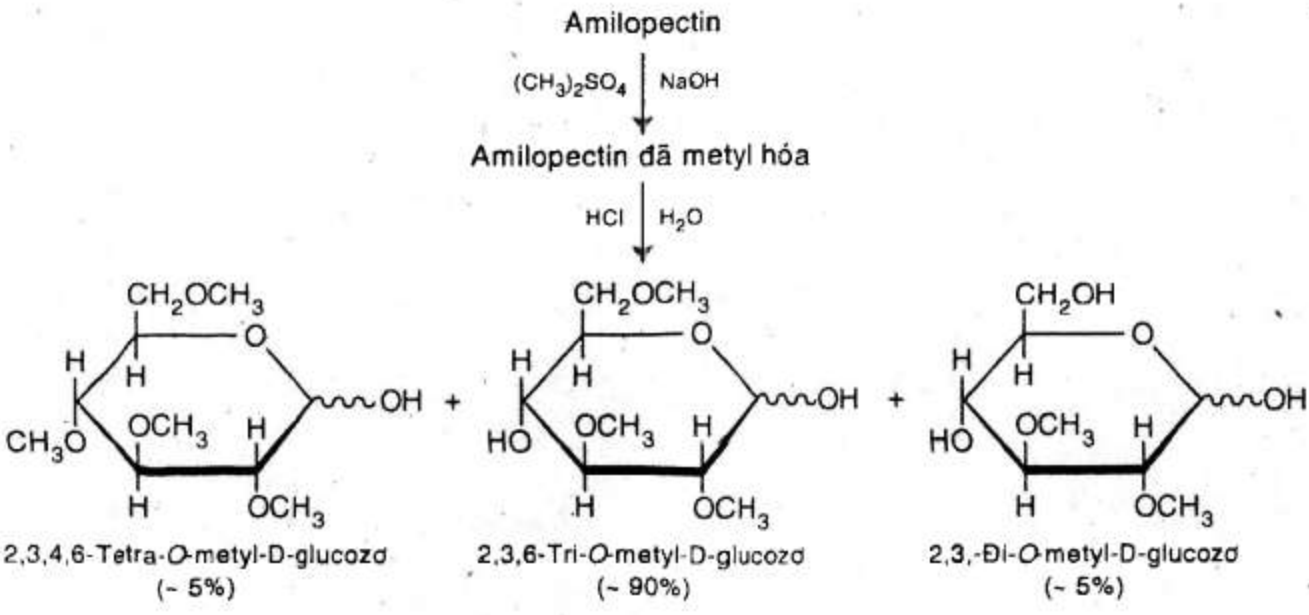
Về cấu trúc không gian, phân tử amilozơ có thể xoắn lại theo hình lò xo nhờ có liên kết hiđro nội phân tử giữa các nhóm OH tự do.

b) Amilopectin

Phân tử amilopectin cũng do các mắt xích α-glucozơ nối với nhau chủ yếu bằng liên kết α-1,4-glicozit. Song amilopectin có mạch nhánh, ở chỗ phân nhánh đó có thêm liên kết α-1,6-glicozit nối liền nguyên tử C_1 ở đầu của đoạn mạch này với nguyên tử oxi ở C_6 của một mắt xích phía trong của đoạn mạch khác :



Cấu trúc trên của amilopectin cũng được xác nhận bằng phản ứng metyl hoá triệt để rồi thuỷ phân hoàn toàn amilopectin đã metyl hoá. Khi ấy, sản phẩm chủ yếu thu được là 2,3,6-tri-*O*-metyl-D-glucozơ (~90%) và chỉ những lượng nhỏ 2,3-đi-*O*-metyl-D-glucozơ (~5% ; do mắt xích ở chỗ phân nhánh sinh ra) và 2,3,4,6-tetra-*O*-metyl-D-glucozơ (~5% ; do mắt xích đầu glucozit sinh ra) :



3. Tính chất hoá học

a) Phản ứng thuỷ phân

• Khi đun nóng tinh bột với dung dịch axit vô cơ loãng (H_2SO_4, HCl...) tinh bột bị thuỷ phân theo nhiều giai đoạn cho sản phẩm cuối cùng là glucozơ :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^{(+)},t^o} nC_6H_{12}O_6$$

Tinh bột Glucozơ

Ở các giai đoạn trung gian có thể sinh ra các đextrin $(C_6H_{12}O_6)_x$ $(x < n)$ và mantozơ.

• Quá trình thuỷ phân tinh bột có thể xảy ra nhờ các enzim. α- và β-Amilaza (có trong nước bọt và mầm lúa) xúc tác cho quá trình thuỷ phân tinh bột thành các đextrin và mantozơ ; mantaza giúp cho sự thuỷ phân mantozơ thành glucozơ :

$$\text{Tinh bột} \xrightarrow[H_2O]{\alpha\text{-Amilaza}} \text{Đextrin} \xrightarrow[H_2O]{\beta\text{-Amilaza}} \text{Mantozơ} \xrightarrow[H_2O]{\text{Mantaza}} \text{Glucozơ}$$

Quá trình chuyển hoá tinh bột thành các đextrin được gọi là *đextrin hoá.*

Nếu chỉ đextrin hoá nhẹ nhàng tinh bột, ta được thứ tinh bột có độ tan trong nước tốt hơn tinh bột thường, gọi là *tinh bột tan.*

b) Phản ứng màu với iot

Khi nhỏ một giọt dung dịch iot vào hồ tinh bột ta thấy xuất hiện màu xanh tím đặc trưng. Đó là màu của "hợp chất bọc" sinh ra do phân tử amilozơ ở dạng lò xo đã "bọc" lấy các phân tử iot. Khi đun nóng, màu xanh tím biến mất vì phân tử amilopectin duỗi ra, không có khả năng "bọc". Để nguội, lại có màu vì tái tạo "hợp chất bọc" do phân tử lại cuộn lại.

Phản ứng màu này được dùng để nhận ra tinh bột bằng iot hoặc ngược lại.

Các đextrin $(C_6H_{10}O_5)_x$ cũng tạo màu với iot, song màu đó biến đổi theo giá trị của x. Khi x giảm màu biến đổi theo trình tự : xanh-tím, tím, đỏ tía, da-cam...

4. Khái niệm về tinh bột động vật : glicogen

Glicogen $(C_6H_{10}O_5)_n$ là polisaccarit dự trữ ở động vật và người ; nó tập trung chủ yếu ở gan.

Glicogen là chất rắn trắng vô định hình, ưa nước, dễ tan trong nước hơn tinh bột.

Phân tử glicogen có cấu trúc gần với amilopectin ; đó là polime mạch phân nhánh do các mắt xích α-glucozơ tạo nên bằng các liên kết α-1,4- và α-1,6-glicozit. Tuy vậy, khác với amilopectin, phân tử glicogen có nhiều nhánh hơn (x. Hình X-1c) các nhánh ngắn hơn (mỗi nhánh chỉ chứa khoảng 12 đơn vị $C_6H_{10}O_6$), mặt khác phân tử khối của glicogen lớn hơn amilopectin.

Cũng như amilopectin và tinh bột nói chung, khi thuỷ phân glicogen trước tiên tạo thành đextrin rồi mantozơ và cuối cùng tạo thành glucozơ.

Với iot, glicogen cho màu đỏ nâu.

II. XENLULOZƠ

1. Tính chất vật lí. Trạng thái thiên nhiên

Xenlulozơ là chất rắn, trắng, không mùi vị, không tan trong nước ngay cả khi đun nóng, không tan trong các dung môi hữu cơ thông thường như rượu, ete, benzen, v.v...

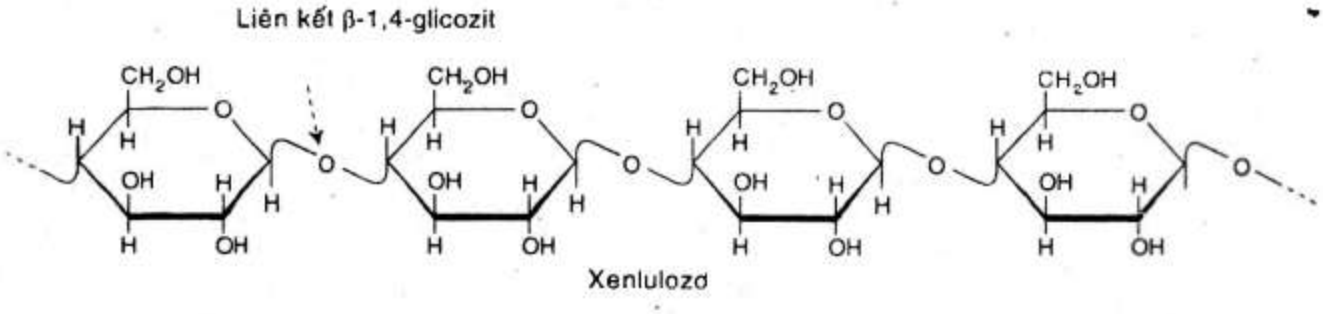
Xenlulozơ là thành phần chính tạo nên lớp màng tế bào thực vật, giúp cho các mô thực vật có độ bền cơ học và tính đàn hồi.

Xenlulozơ có nhiều trong bông (95 – 98%), đay, gai, tre, nứa, gỗ... (xenlulozơ chiếm khoảng 40 ÷ 45% trong gỗ).

2. Cấu trúc

Tương tự tinh bột, xenlulozơ là polisaccarit do các mắt xích $C_6H_{10}O_5$ tạo nên và có công thức $(C_6H_{10}O_5)_n$ hoặc $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ (vì mỗi mắt xích $C_6H_{10}O_5$ chứa ba nhóm -OH tự do).

Khác với tinh bột (do α-D-glucozơ tạo nên), phân tử xenlulozơ gồm các mắt xích β-D-glucozơ nối với nhau chỉ bằng liên kết β-1,4-glicozit và do đó không có mạch nhánh :



Phù hợp với cấu trúc trên, khi thuỷ phân xenlulozơ đã được metyl hoá hoàn toàn chỉ thu được sản phẩm hầu như duy nhất là 2,3,6-tri-O-metyl-D-glucozơ.

Phân tử khối của xenlulozơ rất lớn (200.000 – 2.000.000 u), lớn hơn phân tử khối của tinh bột.

Như vậy, xenlulozơ là polime mạch không phân nhánh do rất nhiều mắt xích β-D-glucozơ tạo nên bởi các liên kết β-1,4-glicozit.

3. Tính chất hoá học

a) Phản ứng thuỷ phân

Đun nóng lâu xenlulozơ với dung dịch axit sunfuric, các liên kết β-glicozit bị đứt tạo thành sản phẩm cuối cùng là glucozơ :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^{(+)},t^o} nC_6H_{12}O_6$$

Phản ứng này được áp dụng trong sản xuất ancol etylic công nghiệp xuất phát từ các nguyên liệu chứa xenlulozơ (vỏ bảo, mùn cưa, tre, nứa, v.v...).

Phản ứng thuỷ phân xenlulozơ có thể xảy ra nhờ tác dụng xúc tác của enzim xenlulaza có trong cơ thể động vật nhai lại (trâu, bò...). Cơ thể người không có enzim này nên không thể tiêu hoá được xenlulozơ.

b) Phản ứng với một số axit hoặc anhiđrit axit tạo thành este

• *Tác dụng của HNO_3 :* Đun nóng xenlulozơ với hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc, tuỳ theo điều kiện phản ứng mà một, hai hay cả ba nhóm -OH trong mỗi mắt xích $C_6H_{10}O_5$ được thay thế bằng nhóm $-ONO_2$ tạo thành các este xenlulozơ nitrat :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OH)_2ONO_2]_n + nH_2O$$

Xenlulozơ — Xenlulozơ mononitrat

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2OH(ONO_2)_2]_n + 2nH_2O$$

Xenlulozơ đinitrat

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

Xenlulozơ trinitrat

Hỗn hợp xenlulozơ mononitrat và xenlulozơ đinitrat (gọi là *colocxilin*) được dùng để tạo màng mỏng tại chỗ trên da nhằm bảo vệ vết thương, và dùng trong công nghệ cao phân tử (chế tạo nhựa xenluloit, sơn, phim ảnh...).

Xenlulozơ trinitrat thu được (có tên gọi *piroxilin*) là một sản phẩm dễ cháy và nổ mạnh, được dùng làm chất nổ cho mìn, lựu đạn... và chế tạo thuốc súng không khói.

• *Tác dụng của $(CH_3CO)_2O$* : Xenlulozơ tác dụng với anhiđrit axetic có H_2SO_4 xúc tác có thể tạo thành xenlulozơ mono- hoặc đi- hoặc triaxetat. Thí dụ :

$$(C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

Xenlulozơ — Xenlulozơ triaxetat

Trong công nghiệp xenlulozơ triaxetat và xenlulozơ điaxetat được dùng hỗn hợp hoặc riêng rẽ để sản xuất phim ảnh và *tơ axetat*. Chẳng hạn, hoà tan hai este trên trong hỗn hợp axeton và etanol rồi bơm dung dịch thu được qua những lỗ nhỏ thành chùm tia đồng thời thổi không khí nóng (55–70°C) qua chùm tia đó để làm bay hơi axeton sẽ thu được những sợi mảnh gọi là *tơ axetat*. Tơ axetat có tính đàn hồi, bền và đẹp.

c) Tác dụng với một số tác nhân bazơ

• *Phản ứng với NaOH và CS_2. Sản xuất tơ visco*

Cho xenlulozơ tác dụng với NaOH người ta thu được sản phẩm gọi là "xenlulozơ kiềm", đem chế hoá tiếp với cacbon đisunfua sẽ được dung dịch xenlulozơ xantogenat :

$$[C_6H_7(OH)_3]_n \xrightarrow[-nH_2O]{nNaOH} [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{nCS_2}$$

Xenlulozơ — Xenlulozơ kiềm

$$\xrightarrow{nCS_2} [C_6H_7O_2(OH)_2O-CS-SNa]_n$$

Xenlulozơ xantogenat

Xenlulozơ xantogenat tan trong kiềm tạo thành dung dịch rất nhớt gọi là *viso*. Khi bơm dung dịch nhớt này qua những ống có các lỗ rất nhỏ ($\phi < 0,1mm$) ngâm trong dụng dịch H_2SO_4, xenlulozơ xantogenat sẽ bị thuỷ phân cho ta *xenlulozơ hiđrat* ở dạng óng nuột gọi là *tơ visco* :

$$[C_6H_7O_2(OH)_2O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa]_n + \frac{n}{2}H_2SO_4 \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3]_n +$$

Xenlulozơ xantogenat — Xenlulozơ hiđrat

$$+ nCS_2 + \frac{n}{2}Na_2SO_4$$

Xenlulozơ hiđrat có công thức hoá học tương tự xenlulozơ, nhưng do quá trình chế biến hoá học như trên, mạch polime trở nên ngắn hơn, độ bền hoá học kém đi và háo nước hơn.

• *Tác dụng của dung dịch $Cu(OH)_2$ trong amoniac*

Xenlulozơ tan được trong dung dịch $Cu(OH)_2$ trong amoniac có tên là "nước Svayde", trong đó Cu^{2+} tồn tại chủ yếu ở dạng phức chất $Cu(NH_3)_n(OH)_2$. Khi ấy sinh ra phức chất của xenlulozơ với ion đồng ở dạng dung dịch nhớt. Nếu ta cũng bơm dung dịch nhớt đó đi qua ống có những lỗ rất nhỏ ngâm trong nước, phức chất sẽ bị thuỷ phân thành xenlulozơ hiđrat ở dạng sợi, gọi là *tơ đồng-amoniac*.

III. SƠ LƯỢC VỀ MỘT SỐ POLISACCARIT KHÁC

1. Hexozan và pentozan

Ngoài tinh bột, glicogen và xenlulozơ người ta còn gặp những polisaccarit khác cũng do những mắt xích monosaccarit cùng loại liên kết với nhau :

• *Đextran* do các gốc α-D-glucopiranozơ nối với nhau bằng liên kết α-1,6-glicozit.

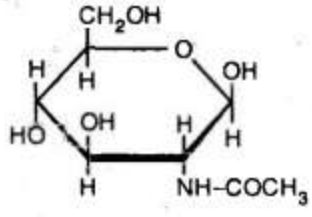
• *Araban* do các gốc L-arabinofuranozơ liên kết 1,5 với nhau.

• *Xilan* do các gốc β-D-xilopiranozơ liên kết 1,4 với nhau.

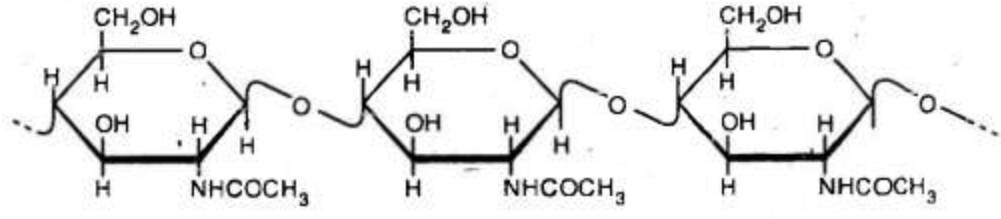
Tương tự như vậy trong thiên nhiên còn có những lượng nhỏ *galactan* (từ galactozơ), *mannan* (từ mannozơ), *fructozan* (từ fructozơ)...

2. Chitin

Chitin là polisaccarit do các gốc *N*-axetylglucozamin liên kết β-1,4-glicozit với nhau :



N-Axetyl-D-glucozamin



Chitin

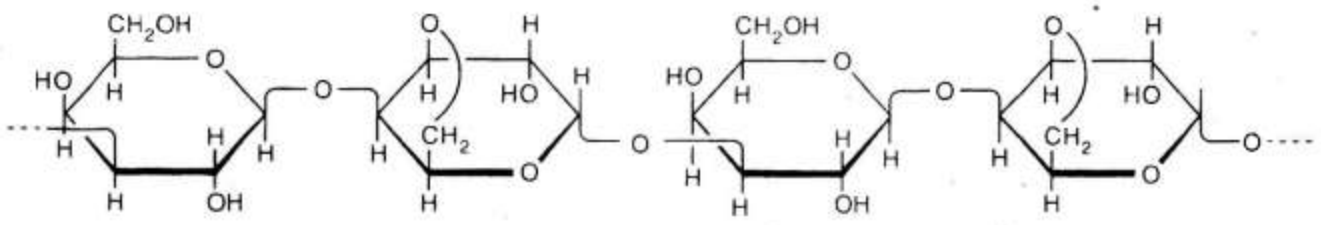
Có thể xem chitin là dẫn xuất của xenlulozơ, trong đó các nhóm -OH ở C_2 được thay thế bằng các nhóm -$NHCOCH_3$.

Chitin có trong phần vỏ cứng của tôm, cua,... khi thuỷ phân trong dung dịch kiềm chitin cho chitosan (sản phẩm chuyển hoá -$NHCOCH_3$ thành -NH_2) có nhiều ứng dụng thực tiễn trong y học, nông nghiệp và công nghiệp thực phẩm.

3. Aga-aga

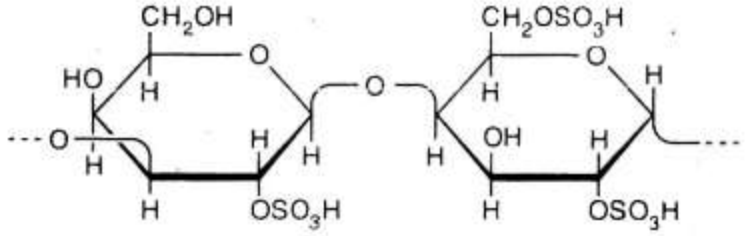
Aga-aga (hay thạch) có trong một số loài rong biển (rau câu). Aga-aga chứa hai cấu tử chính là agarozơ và agaropectin.

Agarozơ do β-D-galactopiranozơ và 3,6-anhiđro-α-L-galactopiranozơ nối với nhau một cách luân phiên bằng liên kết β-1,4 và β-1,3 :



Trong phân tử agarozơ có một số ít nhóm $-SO_3H$, $-OCH_3$,... tạo nên một cấu trúc không hoàn toàn đồng nhất.

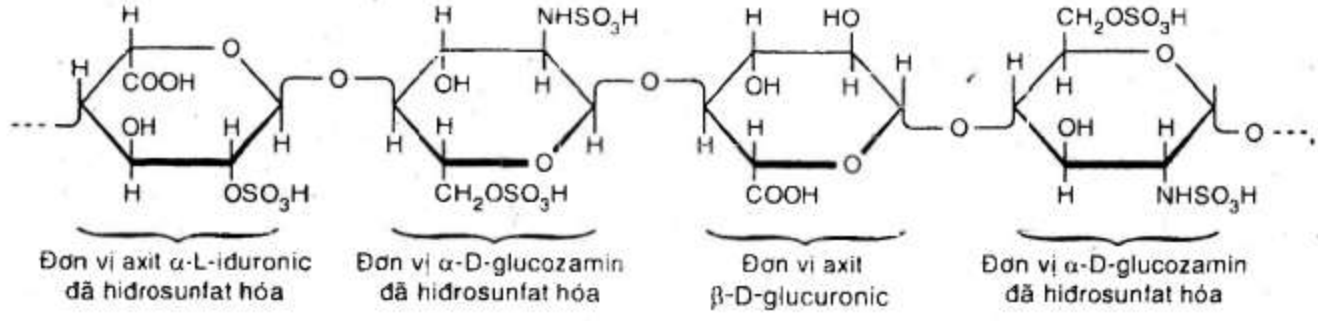
Agaropectin được cấu tạo bởi các gốc D-galactopiranozơ chứa 1–2 nhóm sunfonic ở các vị trí 2 và 6 ; các gốc này nối với nhau bằng liên kết 1,4 và liên kết 1,3 :



Aga-aga được dùng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm. Aga-aga còn được dùng làm môi trường rắn nuôi cấy vi sinh vật.

4. Heparin

Heparin là chất chống đông máu, được sinh ra ở gan, người ta còn thấy heparin ở phổi, cơ,... Phân tử heparin được cấu tạo luân phiên bởi các đơn vị α-D-glucozamin và axit β-D-glucuronic hoặc axit α-L-iđuronic nhờ các liên kết α-1,4-glicozit và β-1,4-glicozit. Các nhóm $-NH_2$ và -OH ở C^2 và C^6 của glucozamin và của axit iđuronic được hiđrosunfat hoá :



BÀI TẬP

X-14 So sánh cấu trúc amilozơ, amilopectin, glicogen và xenlulozơ.

X-15 Tinh bột tan giống và khác tinh bột như thế nào ? Xenlulozơ hiđrat và hemixenlulozơ giống và khác xenlulozơ thế nào ?

X-16 Giải thích các hiện tượng :

a) Khi ăn cơm, nếu nhai kĩ sẽ thấy vị hơi ngọt.

b) Vỏ bánh mì hơi ngọt hơn ruột bánh.

c) Nhỏ vài giọt "cồn iot" vào miếng chuối xanh mới cắt thấy có màu xanh, nhưng nếu cho vào miếng chuối chín thì không thấy gì.

d) Khi để rơi một giọt H_2SO_4 đđ vào quần áo bằng vải sợi bông thì vải bị đen lại và thủng ngay ; còn khi để rớt HCl vào thì vải mủn dần và bục ra.

e) Từ xenlulozơ có thể chế tạo thành sợi thiên nhiên hoặc nhân tạo, còn từ tinh bột thì không thể được.

X-17 Cho phân tử khối trung bình : xenlulozơ sợi bông : 1750000 *u* (đvC) ; xenlulozo sợi gai : 5900000 *u* ; tinh bột tan : 4000 *u*.

Tính gần đúng số mắt xích $C_6H_{10}O_5$ và chiều dài phân tử mỗi loại. Biết rằng chiều dài mỗi mắt xích là 5Å.

X-18 Phản ứng tổng hợp $C_6H_{12}O_6$ trong cây xanh để tạo ra tinh bột xảy ra như sau :

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad \Delta H = 2813kJ$$

a) Nếu trong một ngày mỗi dm^2 lá xanh hấp thụ được 94,8 mg CO_2 thì sẽ tạo ra được bao nhiêu gam $C_6H_{12}O_6$?

b) Nếu trong 1 phút mỗi cm^2 bề mặt Trái Đất nhận được khoảng 2,1J năng lượng Mặt Trời thì cần thời gian bao lâu để 10 lá xanh với diện tích trung bình mỗi lá $10cm^2$ tạo ra được 1,8 gam $C_6H_{12}O_6$? Biết rằng năng lượng Mặt Trời chỉ được sử dụng 10% vào phản ứng trên.

c) Tính thể tích không khí cần để cung cấp CO_2 tạo thành 1,8 gam $C_6H_{12}O_6$, biết rằng CO_2 chiếm 0,03% thể tích không khí.

X-19 Cho xenlulozơ tác dụng với anhiđrit axetic sinh ra 33,3 gam một hỗn hợp rắn gồm xenlulozơ triaxetat và xenlulozơ điaxetat cùng với axit axetic. Lấy 1/10 lượng axit axetic đó đem trung hoà hết 66 ml dung dịch NaOH 0,5M.

a) Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra và tính thành phần % theo khối lượng của hỗn hợp rắn.

b) Từ hỗn hợp rắn đó làm thế nào để chế tạo thành tơ sợi ?

§X-4 SƠ LƯỢC VỀ SỰ CHUYỂN HOÁ CACBOHIĐRAT TRONG CƠ THỂ

I. SỰ PHÂN GIẢI POLISACCARIT VÀ ĐISACCARIT

Polisaccarit và đisaccarit được phân giải theo hai cách : thuỷ phân và photphoryl phân.

1. Thuỷ phân

Phần lớn cacbohiđrat trong thức ăn có nguồn gốc thực vật (trừ sữa, glicogen...), mà đa số là tinh bột nằm trong vỏ xenlulozơ. Khi nấu chín, các tế bào bị phá vỡ, giải phóng tinh bột.

Cacbohiđrat chỉ được hấp thụ qua ruột dưới dạng monosaccarit, cho nên oligosaccarit và polisaccarit cần được thuỷ phân.

Ở *miệng*, nước bọt có enzim amilaza và rất ít mantaza. Nhờ vậy tinh bột (hoặc glicogen) bị thuỷ phân tạo thành mantozơ và rất ít glucozơ :

$$\underset{\text{Tinh bột}}{2(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{\text{amilaza}} \underset{\text{Mantozơ}}{nC_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$\underset{\text{Mantozơ}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{mantaza}} \underset{\text{Glucozơ}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Nhưng thức ăn thường không dừng lâu ở miệng, nên sự thuỷ phân mới chỉ là bắt đầu.

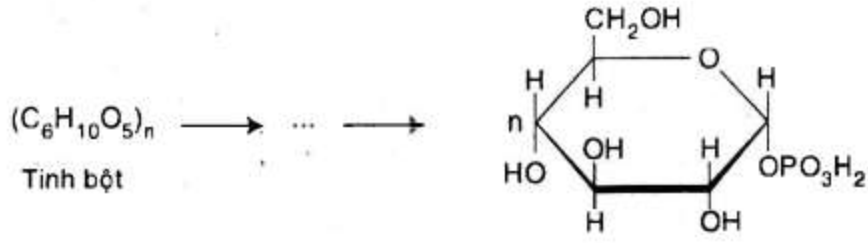
Ở *dạ dày*, dịch vị có pH = 1,5–2,5 nên enzim amilaza bị ức chế ; axit clohiđric có thể làm cho một phần saccarozơ bị thuỷ phân.

Ở *ruột* có dịch tuỵ, dịch tràng, mật ; do đó tinh bột bị thuỷ phân bởi amilaza của tuỵ, mantozơ bị thuỷ phân nhờ mantaza của tuỵ, saccarozơ bị thuỷ phân nhờ saccaraza của ruột, lactozơ bị thuỷ phân bởi lactaza của ruột. Như vậy cuối cùng cacbohiđrat đã được chuyển thành monosaccarit có thể hấp thụ được ở ruột.

Các monosaccarit (chủ yếu là hexozơ) được hấp thụ qua thành ruột vào máu và đi tới gan. Từ gan monosaccarit được chuyển đi các mô và bị oxi hoá..., một phần được tổng hợp ở gan thành glicogen.

2. Photphoryl phân

Trong quá trình photphoryl phân, enzim photphorilaza xúc tác cho sự tách gốc glucozơ ra khỏi phân tử polisaccarit dưới dạng glucozơ 1-photphat :



Glucozơ 1-photphat

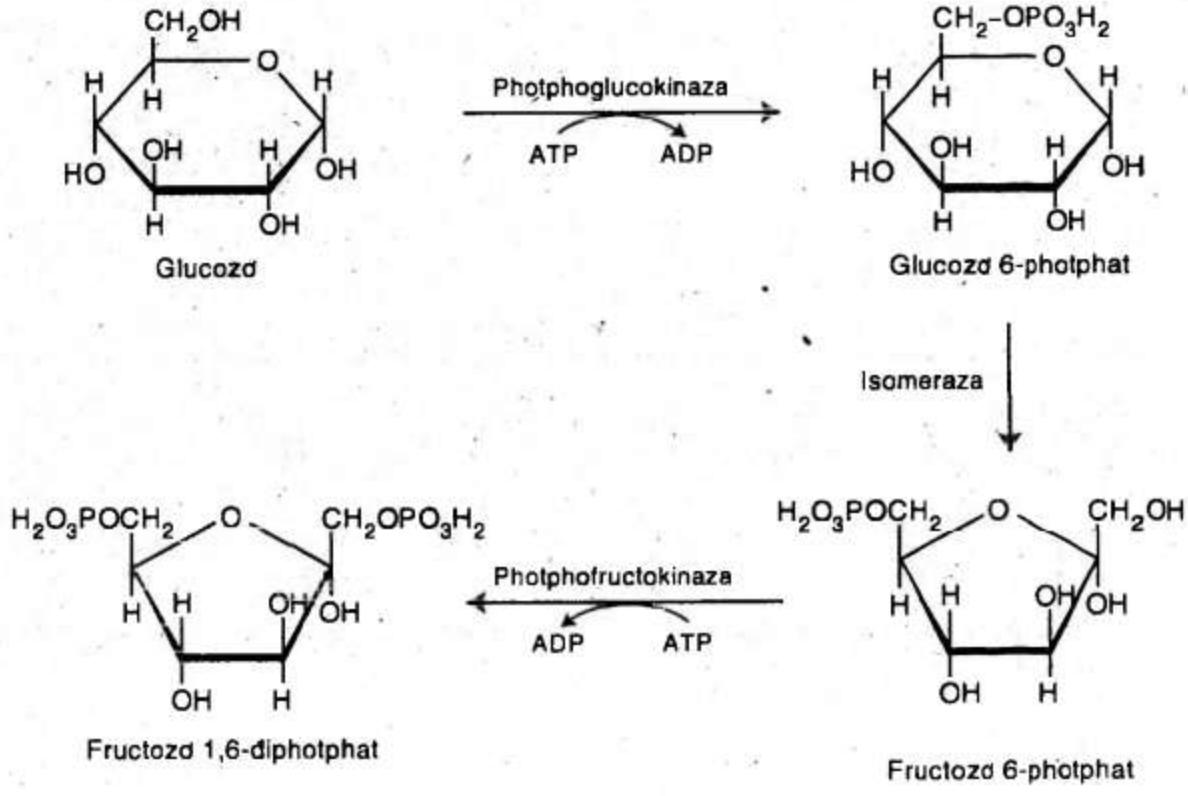
Sự photphoryl phân glicogen và các đisaccarit cũng xảy ra tương tự.

II. SỰ OXI HOÁ MONOSACCARIT

1. Quá trình chuyển hoá kị khí

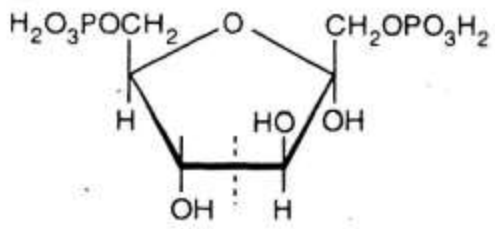
Đây là quá trình phức tạp được xúc tác bởi nhiều enzim và không có sự tham gia của oxi. Phân tử monosaccarit phải trải qua các giai đoạn sau :

a) Hoạt hoá



(ATP : adenozin triphotphat ; ADP : adenozin diphotphat ; x. § XII-4)

b) Cắt mạch cacbon



$$\xrightarrow[\text{2. Isomeraza}]{\text{1. Anđolaza}} 2H_2O_3P\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH{=}O$$

Glixeranđehit 3-photphat

c) Đehiđro hoá

$$H_2O_3P\text{-}O\text{-}CH_2CH(OH)CH{=}O \xrightarrow{\text{Đehiđrogenaza}} H_2O_3P\text{-}OCH_2CH(OH)\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}OPO_3H_2$$

Axit 1,3-điphotphoglixeric

$$H_2O_3P\text{-}O\text{-}CH_2CH(OH)COOH \xleftarrow{\text{Photphoglixerat kinaza}} \text{ATP} \quad \text{ADP}$$

Axit 3-photphoglixeric

d) Sự tạo thành axit piruvic

$$H_2O_3P\text{-}OCH_2CH(OH)COOH \xrightarrow{\text{Photphoglixerat mutaza}} HOCH_2\text{-}\underset{\displaystyle OPO_3H_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$$

$$\Big\updownarrow \text{Enolaza}$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH \xleftarrow{\text{Piruvat kinaza}} \text{ATP} \quad \text{ADP} \qquad CH_2{=}\underset{\displaystyle OPO_3H_2}{\underset{|}{C}}\text{-}COOH$$

Axit piruvic

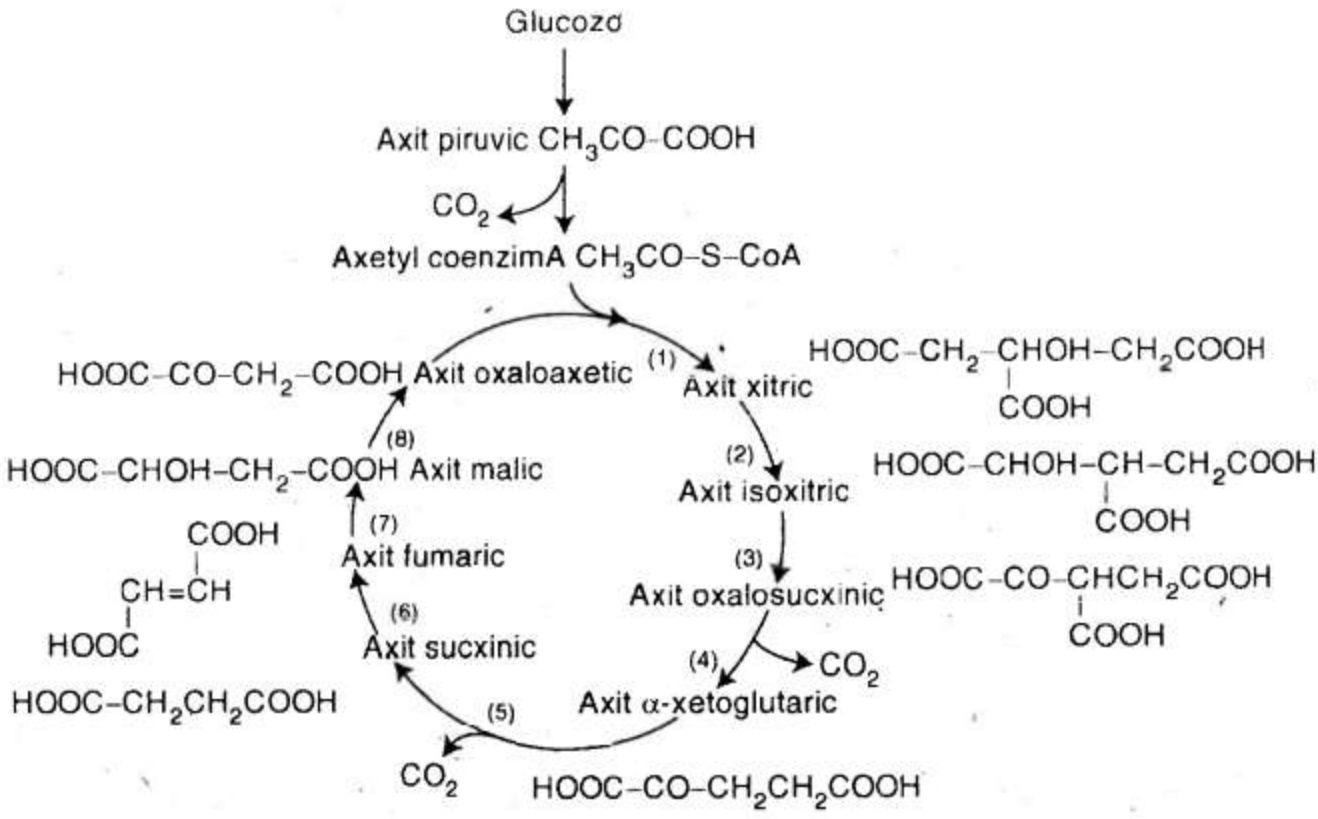
Tiếp theo, tuỳ thuộc mỗi cơ thể, mỗi điều kiện, axit piruvic có thể chuyển hoá thành các sản phẩm khác nhau, như axit lactic, glixerol, etanol...

2. Quá trình chuyển hoá háo khí. Chu trình Krep

Trong quá trình này, glucozơ cũng được chuyển hoá thành axit piruvic theo các phản ứng ương tự như trong quá trình kị khí ở trên.

Axit piruvic (CH_3–CO–COOH) được chuyển hoá thành axetyl coenzim A (kí hiệu CH_3–CO–S–CoA) nhờ coenzim A (kí hiệu HS–CoA). Mặt khác axit piruvic có thể được cacboxyl hoá thành axit oxaloaxetic (HOOC–CO–CH_2–COOH) ; axit này luôn luôn được tái tạo.

Tiếp theo, axetyl coenzim A và axit oxaloaxetic tham gia vào một chuỗi phản ứng khép ín gọi là *chu trình Krep* (x. Hình X-2) giải phóng CO_2, H_2O và năng lượng :



Hình X-2 Chu trình Krep

Mỗi phản ứng trong chu trình Krep được xúc tác bởi một loại enzim nhất định, cụ thể là : (1) Xitrat sintetaza ; (2) Aconitaza ; (3) Isoxitrat đehiđrogenaza ; (4) α-Xetoglutarat đehiđrogenaza ; (5) Sucxinat thiokinaza ; (6) Sucxinat đehiđrogenaza ; (7) Fumarat hiđrataza ; (8) Malat đehiđrogenaza.

III. SINH TỔNG HỢP CACBOHIĐRAT

1. Tổng hợp monosaccarit. Sự quang hợp

Quá trình này hầu như chỉ xảy ra trong cây xanh, vì cây xanh mới có clorophin (chất diệp lục) giữ vai trò hấp thụ năng lượng ánh sáng mặt trời để tổng hợp cacbohiđrat từ CO_2 của khí quyển và H_2O chủ yếu lấy từ đất qua rễ cây.

Quá trình tổng hợp này rất phức tạp, có thể được viết gọn như sau :

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{Clorophin}]{\text{Năng lượng ánh sáng}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Đó là quá trình *quang hợp*.

Nhờ quá trình quang hợp, hàng năm cây cối trên Trái Đất hấp thụ và đồng hoá được hàng chục tỉ tấn cacbon ở dạng CO_2, đồng thời giải phóng vào khí quyển một lượng khổng lồ khí oxi cần thiết cho sự sống trên Trái Đất.

Chú ý rằng ban đêm trong tối ở cây xanh xảy ra các quá trình ngược với quá trình ngoài ánh sáng. Khi đó, cây xạnh cũng hô hấp như động vật, nghĩa là cũng hấp thụ oxi và giải phóng khí cacbonic.

2. Tổng hợp oligosaccarit và polisaccarit

Thực vật có thể tổng hợp oligosaccarit, tinh bột, xenlulozơ... từ monosaccarit. Động vật tổng hợp glicogen từ glucozơ. Glucozơ vào cơ thể người và động vật sau khi tạo thành glucozơ 6-photphat, nếu dư nhiều thì được chuyển tiếp thành glucozơ 1-photphat rồi thành glicogen nhờ tác dụng xúc tác của các enzim.

Các monosaccarit khác cũng có thể được chuyển hoá thành glicogen, nhưng phải đi qua glucozơ photphat.

Quá trình tổng hợp glicogen xảy ra chủ yếu ở gan và các cơ.

Chương XI

AMIN - MUỐI ARENĐIAZONI DỊ VÒNG CHỨA NITƠ

Các hợp chất hữu cơ chứa nitơ rất đa dạng, bao gồm : hợp chất nitro (RNO_2), hợp chất nitroso (RNO), amin (RNH_2...), hợp chất azo (ArN=NAr), hợp chất điazoni ($ArN_2^+X^-$), azit (RN_3), triazen (RNHN=NR), v.v...

Amin và hợp chất điazoni là những loại hợp chất chứa nitơ quan trọng bậc nhất. Phần lớn các dị vòng quan trọng cũng là những hợp chất chứa nitơ.

§XI-1 ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC CỦA AMIN

I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

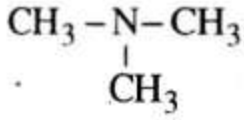
Khi thay thế nguyên tử H trong phân tử NH_3 bằng các gốc (nhóm) hiđrocacbon ta được *amin*. Gốc hiđrocacbon có thể là gốc no, không no hoặc thơm. Tùy theo số lượng gốc hiđrocacbon liên kết trực tiếp với nguyên tử N ta phân biệt *amin bậc một* (có một gốc), *amin bậc hai* (có hai gốc) và *amin bậc ba* (có ba gốc). Thí dụ :

$CH_3–NH_2$	$CH_3CH_2–NH_2$	$(CH_3)_2CH–NH_2$	$C_6H_5–NH_2$
Metylamin (Metanamin)	Etylamin (Etanamin)	Isopropylamin (Propan-2-amin)	Anilin (Benzenamin)

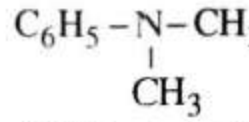
Amin bậc một

$CH_3–NH–CH_3$	$C_6H_5 – NH – CH_3$
Đimetylamin (*N*-Metylmetanamin)	*N*-Metylanilin (*N*-Metylbenzenamin)

Amin bậc hai



Trimetylamin
(*N*,*N*-Đimetylmetanamin)

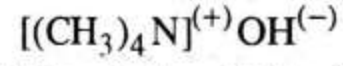


N,*N*-Đimetylanilin)
(*N*,*N*-Đimetylbenzenamin)

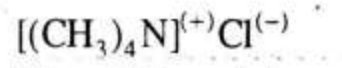
Amin bậc ba

Vậy, *amin là những hợp chất hữu cơ được cấu thành bằng cách thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử amoniac bằng các gốc hiđrocacbon.*

Chú ý rằng, nếu nguyên tử nitơ liên kết với bốn gốc hiđrocacbon ta sẽ có *ion amoni bậc bốn* trong các hợp chất tương ứng là *bazơ amoni bậc bốn* và *muối amoni bậc bốn*. Thí dụ :



Tetrametylamoni hiđroxit



Tetrametylamoni clorua

II. DANH PHÁP

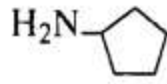
1. Amin bậc một

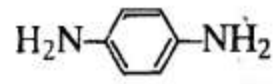
Tên của *monoamin bậc một* RNH_2 được hình thành bằng cách ghép tên của nhóm hoá trị một R- với từ "amin" (cách *a*) hoặc ghép tên của hiđrua nền RH với hậu tố "amin" (cách *b*). Thí dụ :

$CH_3CH_2NH_2$	$CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$	1-$C_{10}H_7NH_2$
Cách *a* : Etylamin	*sec*-Butylamin	1-Naphtylamin
Cách *b* : Etanamin	Butan-2-amin	Naphtalen-1-amin

Chú ý rằng, tên thông thường của một số amin bậc một vẫn được IUPAC lưu dùng. Thí dụ : $C_6H_5NH_2$ anilin, $CH_3C_6H_4NH_2$ toluiđin (3 đồng phân *o*-, *m*- và *p*-),...

Tương tự monoamin bậc một, *điamin bậc một* H_2NRNH_2 có tên được hình thành bằng cách tổ hợp tên của nhóm hoá trị hai -R- với từ "amin" (cách *a*) hoặc tổ hợp tên của hiđrua nền tương ứng với hậu tố "điamin" (cách *b*). Thí dụ :





Cách *a* : Tetrametylenđiamin	1,3-Xiclopentylenđiamin	*p*-Phenylenđiamin
Cách *b* : Butan-1,4-điamin	Xiclopentan-1,3-diamin	Benzen-1,4-điamin

2. Amin bậc hai và amin bậc ba

Tên của amin bậc hai R^1R^2NH và amin bậc ba $R^1R^2R^3N$ là tổ hợp tên của các nhóm R^1, R^2, R^3 (theo trình tự chữ cái) với từ "amin" ; nếu các nhóm đó giống nhau thì sử dụng các tiền tố về độ bội *đi-* và *tri-*. Thí dụ :

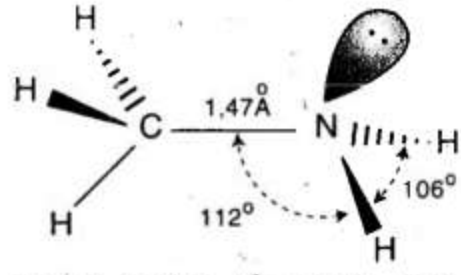
$CH_3NHCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_3$
Etylmetylamin	Butyl(etyl)metylamin

$(CH_3CH_2)_2NH$	$(CH_3CH_2)_3N$	$(C_6H_5)_3N$
Đietylamin	Trietylamin	Triphenylamin

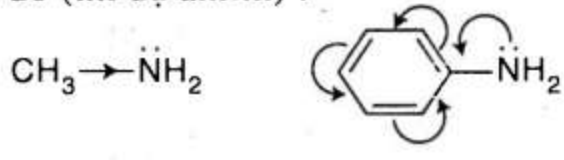
Chú ý rằng, khi không phải là chức chính trong phân tử, nhóm $-NH_2$ có tên là *amino*, nhóm $-N(CH_3)_2$ là *đimetylamino*,...

III. CẤU TRÚC

Tương tự amoniac, phân tử amin có nguyên tử nitơ với cấu trúc hình tháp mang cặp electron *n* ở trạng thái lai hoá sp^3. Thí dụ :



Khác với amoniac, trong phân tử amin còn có một hay nhiều gốc hiđrocacbon, những gốc no gây hiệu ứng *+I* làm tăng mật độ electron ở nguyên tử nitơ (thí dụ metylamin) còn những gốc thơm gây hiệu ứng *–C* làm giảm mật độ electron ở nguyên tử đó (thí dụ anilin) :



BÀI TẬP

XI-1 Amin là gì ? Bậc của amin khác bậc của ancol như thế nào ?

Viết công thức cấu tạo của các amin có công thức phân tử sau đây và chỉ ra những chất có đồng phân quang học :

a) $C_4H_{11}N$

b) $C_5H_{13}N$

c) $C_5H_{11}N$ (chứa vòng no 5 hoặc 6 cạnh) ;

d) C_7H_9N (chứa vòng thơm)

XI-2 Nêu tên các hợp chất sau :

a) $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ b) $(CH_3CH_2)_3N$ c) $(CH_3)_3C–NH_2$

d) $CH_3OCH_2CH_2NH_2$ e) $CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$ g) $HOCH_2CH_2NH_2$

XI-3 Dùng các mũi tên thẳng và mũi tên cong hãy mô tả sự chuyển dịch electron trong các phân tử sau :

a) $(CH_3)_3N$ b) $ClCH_2CH_2NH_2$ c) $(C_6H_5)_2NH$ d) p-$NO_2C_6H_4NH_2$

§XI-2 TÍNH CHẤT CỦA AMIN

I. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Các amin thấp như các metylamin và monoetylamin là những chất khí, có mùi gần giống amoniac. Các amin cao hơn là những chất lỏng, có một số là chất rắn.

Bảng XI-1 HẰNG SỐ VẬT LÍ CỦA MỘT SỐ AMIN

Amin	Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	Độ tan g/100g H_2O	pK_b
Metylamin	CH_3NH_2	–92	–6,5	tan tốt	3,38
Đimetylamin	$(CH_3)_2NH$	–96	7,5	tan	3,23
Trimetylamin	$(CH_3)_3N$	–124	3,5	tan	4,20
Etylamin	$C_2H_5NH_2$	–81	16,5	∞	3,37
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	–83	48,7	–	3,47
Anilin	$C_6H_5NH_2$	6	185	3,6	9,42
p-Toluiđin	p-$CH_3C_6H_4NH_2$	45	200	0,7	8,88
p-Phenylenđiamin	p-$NH_2C_6H_4NH_2$	140	267	3,8	7,9 ; 11,7

Nhiệt độ sôi của amin, nhất là amin bậc một và amin bậc hai, cao hơn của hiđrocacbon tương ứng, nhờ có sự phân cực và sự có mặt liên kết hiđro liên phân tử. Tuy nhiên, nhiệt độ sôi của amin lại thấp hơn ancol vì liên kết hiđro N–H...N yếu hơn O–H...O.

Các amin thấp tan tốt trong nước (nhờ liên kết hiđro với nước), các amin cao ít tan hoặc không tan.

Phổ hồng ngoại của các amin bậc một và bậc hai được đặc trưng bởi dải hấp thụ ở vùng $3300 \div 3500cm^{-1}$ tương ứng dao động hóa trị của liên kết N–H.

Tín hiệu cộng hưởng của proton N–H có giá trị trong khoảng 0,3 ÷ 4,0 ppm.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tính bazơ

Tương tự amoniac, các amin đều có tính bazơ nhờ có cặp electron *n* ở nguyên tử nitơ

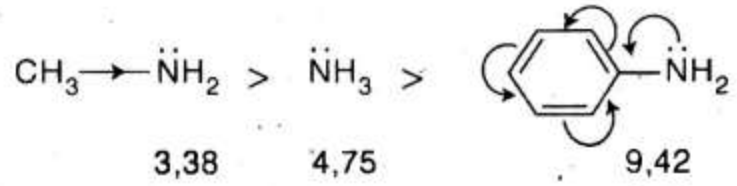
$$R\overset{\delta^-}{\ddot{N}}H_2 + H\overset{\delta^+}{\rightarrow}\overset{\delta^-}{\ddot{O}}H \rightleftharpoons R\overset{(+)}{N}H_3 + OH^{(-)}$$

Mức đo lực bazơ của amin được xác định bằng hằng số bazơ K_b hoặc pK_b (của amin RNH_2) hoặc pK_a (của axit liên hợp $RNH_3^{(+)}$) :

$$K_b = \frac{[R\overset{(+)}{N}H_3][HO^{(-)}]}{[RNH_2]} \qquad pK_b = -\lg K_b \qquad pK_a = 14 - pK_b$$

Tính bazơ càng mạnh, K_b càng lớn hay pK_b càng nhỏ hay pK_a càng lớn.

So với amoniac thì metylamin và các đồng đẳng của nó có tính bazơ mạnh hơn. Đó là vì nhóm metyl và các nhóm ankyl nói chung có hiệu ứng *+I* làm tăng mật độ electron ở nguyên tử nitơ tạo điều kiện thuận lợi cho nguyên tử này kết hợp với proton, mặt khác làm tăng độ bền của cation amoni $R\overset{(+)}{N}H_3$ khiến cho cân bằng chuyển dịch về bên phải. Trái lại, anilin và các amin thơm nói chung có tính bazơ yếu hơn amoniac vì hiệu ứng *–C* của gốc phenyl :



	CH_3NH_2	NH_3	$C_6H_5NH_2$
pK_b :	3,38	4,75	9,42
pK_a :	10,62	9,25	4,58

Đimetylamin có tính bazơ mạnh hơn metylamin (x. Bảng XI-1) vì có hai nhóm gây hiệu ứng *+I* (song trimetylamin lại có tính bazơ kém đimetylamin(*)), trong khi đó điphenylamin (và nhất là triphenylamin) có tính bazơ kém anilin :

$$(CH_3)_2NH > CH_3{-}NH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH$$

Theo quy luật, các nhóm thế đẩy electron ở gốc hiđrocacbon làm tăng tính bazơ của amin, ngược lại các nhóm thế hút electron làm giảm tính bazơ. Thí dụ pK_a của $p\text{-}XC_6H_4NH_2$ phụ thuộc bản chất của X như sau :

(*) Nguyên nhân chủ yếu là do khả năng hiđrat hoá kém của ion amoni sinh ra từ trimetylamin $(CH_3)_3NH^{(+)}$.

X :	H	CH_3	OCH_3	CF_3	NO_2
pK_a :	4.6	5,1	5,3	2,5	1,0

Nhờ có tính bazơ, amin tác dụng với axit sinh ra muối amoni. Thí dụ :

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5-NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{Phenylamoni clorua}}{[C_6H_5NH_3]^{(+)}Cl^{(-)}}$$

Tuy vậy, vì amin là những bazơ yếu nên các muối này dễ dàng tác dụng với bazơ kiềm giải phóng amin, thí dụ :

$$[C_6H_5NH_3]^{(+)}Cl^{(-)} + NaOH \xrightarrow{\text{nước}} C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O$$

2. Phản ứng với axit nitrơ

Amin các bậc khác nhau tác dụng với axit nitrơ theo những cách khác nhau, nhờ đó có thể phân biệt các bậc amin.

a) Amin bậc một

• Amin bậc một *dãy béo* tác dụng với axit nitrơ tạo thành ancol tương ứng và giải phóng khí nitơ. Thí dụ :

$$\underset{\text{Etylamin}}{C_2H_5-NH} + \underset{\text{Axit nitrơ}}{HONO} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{Etanol}}{C_2H_5-OH} + N_2\uparrow + H_2O$$

• Amin bậc một *dãy thơm* tác dụng với axit nitrơ (ở lạnh) tạo thành muối điazoni $Ar-N^{(+)}\equiv N\ X^{(-)}$. Thí dụ :

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5-NH_2} + \underset{\text{Axit nitrơ}}{HONO + HCl} \xrightarrow{0\div5^oC} \underset{\text{Benzenđiazoni clorua}}{C_6H_5-\overset{(+)}{N}\equiv N\overset{(-)}{Cl}} + 2H_2O$$

Các muối điazoni chỉ bền trong dung dịch và ở nhiệt độ thấp. Khi đun nóng muối điazoni ở dạng khan sẽ nổ mạnh, nếu đun dung dịch nước của muối này sẽ tạo thành phenol và khí nitơ.

Muối điazoni có khả năng phản ứng cao, được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ nói chung và đặc biệt là tổng hợp các phẩm nhuộm chứa nhóm azo -N=N- trong phân tử gọi là *phẩm azo* (x. Bài đọc thêm số XIb).

b) Amin bậc hai

Amin bậc hai dãy béo cũng như dãy thơm đều tác dụng với axit nitrơ sinh ra nitrosamin (nitrosoamin) là những chất màu vàng, nhờ đó phân biệt được amin bậc hai với amin bậc một. Thí dụ :

$$(CH_3)_2N{-}H + HONO \longrightarrow (CH_3)_2N{-}N{=}O + H_2O$$

$$C_6H_5{-}NH{-}CH_3 + HONO \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\underset{N=O}{|}}{N}{-}CH_3 + H_2O$$

c) Amin bậc ba

Amin bậc ba dãy béo không tác dụng với axit nitrơ hoặc chỉ tạo thành muối không bền dễ bị thủy phân.

Amin bậc ba dãy thơm tác dụng với axit nitrơ cho sản phẩm thế ở nhân thơm. Thí dụ :

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_5 + HONO \xrightarrow{HCl} p\text{-}(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NO + H_2O$$

3. Phản ứng thế nguyên tử hiđro của nhóm amino

a) Thế hiđro bằng nhóm ankyl (phản ứng ankyl hóa)

Cũng như amoniac, amin tác dụng với dẫn xuất halogen theo một phản ứng thế nucleophin, thoạt tiên sinh ra muối amoni, sau tạo thành amin bậc cao hơn nếu có dư amin ban đầu. Thí dụ :

$$\overset{\delta+}{CH_3}{-}\overset{\delta-}{I} + C_6H_5NH_2 \longrightarrow \left[C_6H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{NH_2} \right]^{(+)} I^{(-)} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5NHCH_3 + HI$$

Metyl iođua — Anilin — *N*-Metylanilin

Amin bậc hai tác dụng với dẫn xuất halogen tương tự amin bậc một tạo thành amin bậc ba ; còn amin bậc ba tác dụng với dẫn xuất halogen chỉ sinh ra muối amoni bậc bốn.

b) Thế hiđro bằng nhóm axyl (phản ứng axyl hóa)

Khi thay thế nguyên tử hiđro của amin bằng nhóm axyl (thí dụ nhóm axetyl CH_3–CO–) ta được sản phẩm gọi là *amit thế*.

Nung nóng muối amoni, điều chế từ amin và axit hữu cơ, có thể sinh ra amit thế tương ứng. Thí dụ :

$$C_6H_5{-}NH_2 + CH_3COOH \rightarrow [C_6H_5NH_3]^{(+)(-)}OCOCH_3 \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

Anilin — Axit axetic — Phenylamoni axetat — Axetanilit

Muốn điều chế amit thế một cách dễ dàng hơn, ta cho amin tác dụng với dẫn xuất của axit (x. §IX-1). Thí dụ :

$$C_6H_5-NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5-NH-COCH_3 + CH_3COOH$$

Anilin — Anhiđrit axetic — Axetanilit — Axit axetic

Axetanilit không phản ứng tiếp nữa với anhiđrit axetic.

c) Phản ứng tạo thành isonitrin

Isonitrin là hợp chất có chứa nhóm $-N\overrightarrow{\equiv}C$ liên kết trực tiếp với gốc hiđrocacbon. Isonitrin có mùi gây buồn nôn rất mạnh và rất đặc trưng.

Tất cả các amin bậc một (dãy béo và dãy thơm) đều cho isonitrin khi đun với clorofom và dung dịch kiềm rượu. Thí dụ :

$$C_6H_5-NH_2 + CHCl_3 + 3NaOH \rightarrow C_6H_5-N\overrightarrow{\equiv}C + 3NaCl + 3H_2O$$

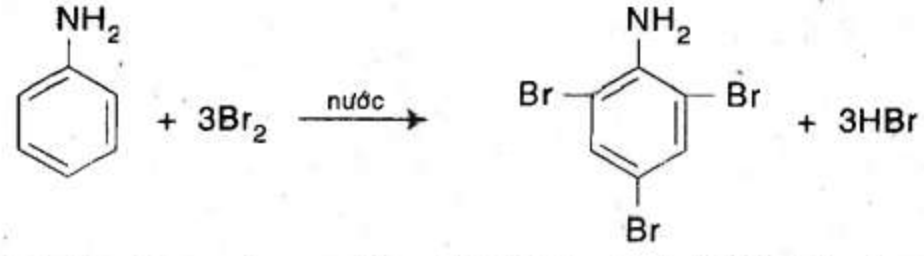
Isonitrin

Phản ứng trên được dùng để nhận ra amin bậc một.

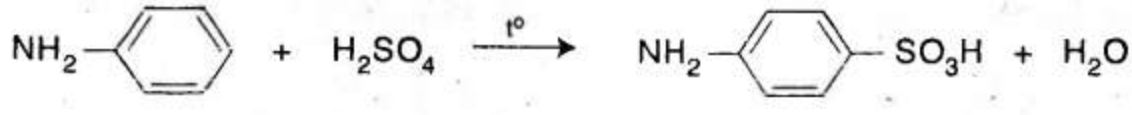
4. Phản ứng thế ở gốc thơm

Các nhóm $-NH_2$, $-NHCH_3$... là những nhóm hoạt hóa nhân thơm và định hướng cho phản ứng thế xảy ra ở vị trí *ortho* và *para*.

a) Halogen hóa : Tương tự phenol, anilin tác dụng với nước brom tạo thành kết tủa trắng của 2,4,6-tribromoanilin :



b) Sunfo hóa : Đun nóng anilin với H_2SO_4 đđ ở 180°C sẽ xảy ra một chuỗi phản ứng tạo thành sản phẩm cuối cùng là axit sunfanilic :



Anilin — Axit sunfanilic

Các amit của axit sunfanilic, gọi là sunfonamit hay sunfamit có tính sát trùng-kháng sinh, được dùng nhiều làm thuốc trị bệnh.

BÀI TẬP

XI-4 Giải thích các hiện tượng :

a) Propylamin tan tốt trong nước, song propan lại gần như không tan:

b) Propylamin là chất lỏng, song propan và cả butan lại là những chất khí.

c) Sự chênh lệch về nhiệt độ sôi giữa isobutan ($-10,2^oC$) và trimetylamin ($+3,5^oC$) nhỏ hơn nhiều so với sự chênh lệch về nhiệt độ sôi giữa *n*-butan ($-0,5^oC$) và *n*-propylamin ($48,7^oC$).

XI-5 Sắp xếp các chất theo trình tự tăng dần nhiệt độ sôi và giải thích :

a) CH_3NH_2 ; CH_3OH ; CH_3CH_3.

b) *n*-$C_4H_9NH_2$; *n*-C_4H_9OH ; $C_2H_5N(CH_3)_2$.

c) *n*-Propylamin ; Trimetylamin ; Etylmetylamin.

XI-6 So sánh và giải thích tính bazơ trong mỗi dãy sau đây :

a) $CH_3CH_2NH_2$; $ClCH_2CH_2NH_2$; $(CH_3CH_2)_2NH$; $(ClCH_2CH_2)_2NH$.

b) $C_6H_5NH_2$; *p*-$NO_2C_6H_4NH_2$; *p*-$CH_3C_6H_4NH_2$; *m*-$CH_3C_6H_4NH_2$.

c) $CH_3CH_2CH_2NH_2$; $CH_3CH_2CONH_2$; $C_6H_5NH_2$.

d) $CH_3CH_2NH_2$; $(CH_3CH_2)_2NH$; $(CH_3CH_2)_2N$; NH_3 (đều ở tướng khí).

XI-7 Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong mỗi trường hợp sau :

a) Cho HCl vào $C_6H_5-NH_2$;

b) Cho HCl (dư) vào $C_6H_5-NH_2$ rồi cho thêm $NaNO_2$ ở 0^oC ;

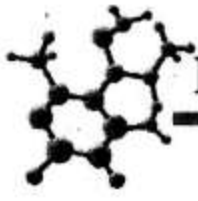
c) Cho HCl (dư) vào $C_6H_5CH_2NH_2$ rồi cho thêm $NaNO_2$;

d) Cho từ từ CH_3I đến dư vào $C_3H_7NH_2$;

e) Cho nước brom vào dung dịch *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$.

XI-8 Đốt cháy hoàn toàn 1,605 gam hợp chất **A** thu được 4,62 gam CO_2, 1,215 gam H_2O và 168 ml N_2 (đktc). Để trung hòa 3,21 gam **A** cần 60 ml HCl 0,5M. Sau khi trung hòa lại cho thêm HCl và dung dịch $NaNO_2$ thì thấy xuất hiện sản phẩm màu vàng.
Xác định công thức cấu tạo của **A**.

XI-9 Có một lọ hóa chất rắn, trên nhãn ghi rất mờ công thức $C_6H_5NH_3^{(+)}Cl^{(-)}$. Hãy tìm phương pháp hóa học xác định xem công thức đó có phù hợp với hoá chất trong lọ hay không.



BÀI ĐỌC THÊM SỐ XIa

MỘT SỐ PHẢN ỨNG CHUYỂN VỊ TỪ NHÓM THẾ VÀO VÒNG THƠM

Các phản ứng này đều có bản chất là phản ứng thế electrophin vào vòng thơm.

1. Chuyển vị nhóm ankyl của $C_6H_5NR_2$

Khi đun nóng muối của $C_6H_5NR_2$ với HHal, một nhóm R sẽ chuyển dịch vào vị trí *ortho* và *para* của vòng benzen :

$$C_6H_5NR_2 \xrightarrow[t^o]{HCl} o\text{-}RC_6H_4NHR \text{ và } p\text{-}RC_6H_4NHR$$

$$C_6H_5NHR \xrightarrow[t^o]{HCl} o\text{-}RC_6H_4NH_2 \text{ và } p\text{-}RC_6H_4NH_2$$

2. Chuyển vị nhóm sunfo $-SO_3H$ của $C_6H_5NHSO_3H$

Khi đun nóng anilin với H_2SO_4 đặc ta được axit sunfanilic nhờ phản ứng thế gián tiếp qua chuyển vị như sau :

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[180^oC]{H_2SO_4} C_6H_5\overset{(+)}{N}H_3\,HSO_4^{(-)} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5NHSO_3H \xrightarrow{\text{chuyển vị}}$$

$$\xrightarrow{\text{chuyển vị}} p\text{-}HO_3SC_6H_4NH_2$$

Axit sunfanilic

3. Chuyển vị nhóm arylazo $ArN{=}N-$ của $C_6H_5NH{-}N{=}N{-}Ar$

Đun nóng điazoaminobenzen $C_6H_5N{=}NNHC_6H_5$ (sinh ra từ $C_6H_5NH_2$ và $C_6H_5N_2^+Cl^-$) với anilin dư và HCl sẽ xảy ra sự chuyển vị nhóm $C_6H_5N{=}N-$ vào vị trí *para* :

$$C_6H_5N{=}N\text{-}NHC_6H_5 \xrightarrow[HCl]{C_6H_5NH_2} p\text{-}H_2N\text{-}C_6H_4N{=}NC_6H_5$$

4. Chuyển vị nhóm axyl của $C_6H_5O{-}COR$

Khi có mặt $AlCl_3$, este của phenol được chuyển hoá thành *o*- và *p*-axylphenol nhờ sự chuyển vị nhóm axyl RCO :

$$C_6H_5O{-}COR \xrightarrow{AlCl_3} o\text{-}RCOC_6H_4OH \text{ và } p\text{-}RCOC_6H_4OH$$

Ở nhiệt độ thấp đồng phân *ortho* chiếm ưu thế ; trái lại ở nhiệt độ cao đồng phân *para* được ưu tiên tạo thành.

5. Chuyển vị nhóm anlyl của anlyl aryl ete

Đun nóng anlyl phenyl ete tới 200^oC, ta được *o*-anlylphenol với hiệu suất cao :

$$C_6H_5{-}O{-}CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{200^oC} o\text{-}HOC_6H_4CH_2CH{=}CH_2$$

---

§XI-3 ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ AMIN

I. ỨNG DỤNG

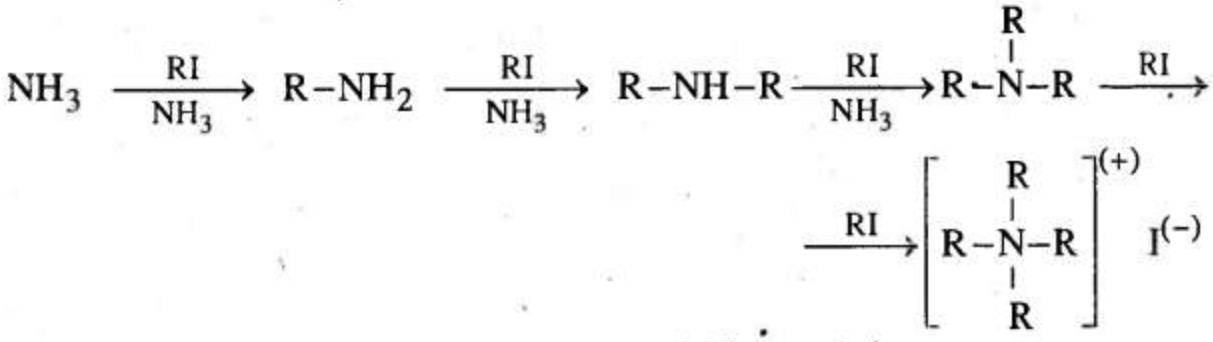
Anilin được dùng nhiều trong công nghiệp phẩm nhuộm (phẩm azo, phẩm "đen anilin"...), dược phẩm (antifebrin, streptoxit, sunfaguanidin...), chất dẻo (anilin-fomanđehit...), v.v... Các toluiđin và naphtylamin cũng được dùng trong sản xuất phẩm nhuộm.

Các metylamin được dùng trong tổng hợp hữu cơ, như tổng hợp ephedrin, adrenalin, một số chất lưu hóa cao su, v.v... Hexametylenđiamin là nguyên liệu tổng hợp nilon.

II. ĐIỀU CHẾ

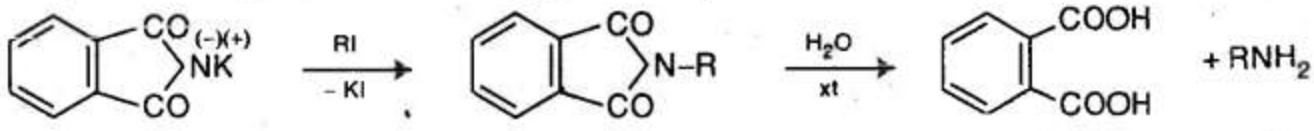
1. Ankyl hóa amoniac và amin bậc thấp hơn

Dẫn xuất halogen tác dụng với amoniac và với amin tạo thành một hỗn hợp amin có bậc khác nhau và muối amoni bậc bốn theo sơ đồ phản ứng :



Nếu dùng dư amoniac, amin bậc một sẽ chiếm ưu thế.

Để điều chế riêng amin bậc một (không lẫn amin bậc cao hơn), người ta ankyl hoá kali phtalimit rồi thuỷ phân sản phẩm sinh ra :

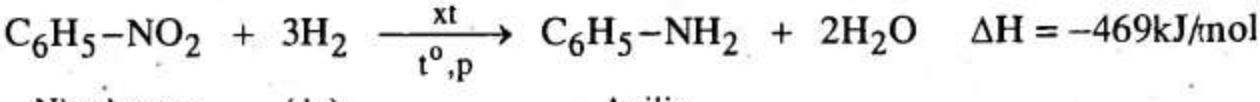


Kali phtalimit — Axit phtalic — Amin

2. Khử hợp chất nitro

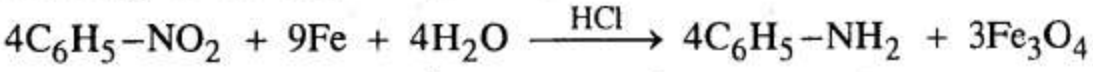
Có hai cách khử nitrobenzen trong công nghiệp :

• Khử bằng khí hiđro có mặt chất xúc tác kim loại (Cu, Pt, Ni...) :



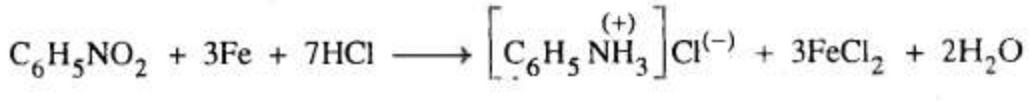
Nitrobenzen (dư) Anilin

• Khử bằng vỏ bào sắt, có mặt axit clohiđric :



Axit clohiđric có tác dụng tẩy sạch oxit sắt trên mặt vỏ bào và làm cho sắt trở nên hoạt động hơn.

Nếu dùng dư axit clohiđric (trong phòng thí nghiệm) ta có phương trình phản ứng :



Có thể thay Fe bằng Sn :

$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 14HCl \longrightarrow 2\left[C_6H_5NH_3\right]^{(+)}Cl^{(-)} + 3SnCl_4 + 4H_2O$$

Ngoài hợp chất nitro, để điều chế amin có thể khử (bằng $LiAlH_4$ hoặc H_2/xt) các hợp chất khác cũng chứa nitơ, như nitrin RC≡N (sinh ra RCH_2NH_2), amit $RCONH_2$ (cũng sinh ra RCH_2NH_2), amit *N*-thế RCONHR' (sinh ra RCH_2NHR'), v.v...

3. Khử-amin hoá anđehit và xeton (x. §VIII-2)

Cho anđehit hoặc xeton tác dụng với amoniac và hiđro (Ni xúc tác) sẽ được amin bậc một :

$$\underset{\underset{O}{\|}}{RCR'} + NH_3 + H_2 \xrightarrow[-H_2O]{Ni/t^o} \underset{\underset{NH_2}{|}}{RCHR'}$$

Thí dụ :

$$C_6H_5CH{=}O + NH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni/60^oC/90atm} C_6H_5CH_2NH_2 + H_2O$$

III. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG CỦA ENAMIN

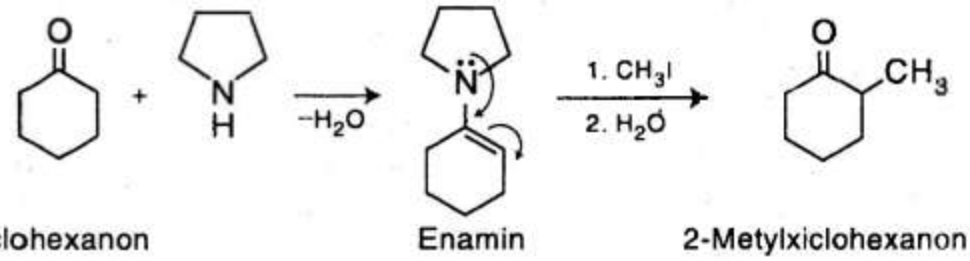
Enamin là amin α,β-không no (chứa nhóm $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{N}-$), được điều chế bằng cách cho amin bậc hai tác dụng với anđehit hoặc xeton có chứa H_α linh động :

$$\overset{\alpha}{R}CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}} + HNR''_2 \xrightarrow{-H_2O} RCH=\overset{\overset{R'}{|}}{C}-\ddot{N}R''_2$$

Thí dụ :

$$CH_3CH_2CH{=}O + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH=CH-\ddot{N}(CH_3)_2$$

Do sự liên hợp, liên kết đôi của enamin dễ dàng phản ứng với dẫn xuất halogen rồi thuỷ phân sinh ra anđehit hoặc xeton đã được ankyl hoá. Vì vậy, enamin được dùng trong tổng hợp hữu cơ. Thí dụ :



Xiclohexanon Enamin 2-Metylxiclohexanon

BÀI TẬP

XI-10 Viết các phương trình phản ứng điều chế :

a) Etylamin từ etilen ;

b) Isopropylamin từ propan.

c) 1-Phenylpropan-2-amin (Amphetamin) từ toluen ;

d) 2,4,6-$(H_2N)_3C_6H_2CH_3$ từ *n*-heptan.

XI-11 Viết đầy đủ các phương trình phản ứng có ghi rõ điều kiện phản ứng cần thiết để thực hiện sơ đồ các chuyển hóa sau :

$$CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NH_3^{(+)}SO_4H^{(-)} \rightarrow HO_3SC_6H_4NH_2$$

XI-12 Người ta điều chế anilin bằng cách nitro hóa benzen, rồi khử hợp chất nitro sinh ra bằng vỏ bào sắt và axit clohiđric.

a) Viết các phương trình phản ứng. Tính khối lượng nitrobenzen và khối lượng anilin thu được từ 26 gam benzen, biết rằng hiệu suất mỗi giai đoạn đều đạt 78%.

b) Khi khử nitrobenzen, trong anilin thô thu được còn lẫn nitrobenzen, trong nước thải còn lẫn anilin. Làm thế nào để xác nhận điều này ?

§XI-4 PHẢN ỨNG CỦA MUỐI ARENĐIAZONI

Các hợp chất có công thức $R-N_2^{(+)}X^{(-)}$ và $Ar-N_2^{(+)}X^{(-)}$ được gọi là *muối điazoni*. Loại thứ nhất $RN_2^{(+)}X^{(-)}$ là muối *ankanđiazoni* rất không bền, còn loại thứ hai $ArN_2^{(+)}X^{(-)}$ là *muối arenđiazoni* lại bền ở nhiệt độ thấp và tham gia những phản ứng rất quan trọng được dùng trong tổng hợp hữu cơ.

Trên kia (§XI-2) đã nói về cách điều chế muối arenđiazoni. Dưới đây là hai loại phản ứng quan trọng của các muối này.

I. CÁC PHẢN ỨNG KÈM THEO SỰ LOẠI BỎ NITƠ

Muối arenđiazoni $Ar-N\overset{(+)}{\equiv}N\ X^{(-)}$ điều chế từ amin thơm tương ứng $ArNH_2$ được chuyển hoá ngay thành một dẫn xuất Ar–Y nào đó, đồng thời giải phóng khí nitơ :

$$Ar-NH_2 \xrightarrow[0^oC-5^oC]{NaNO_3;HX} Ar-N\overset{(+)}{\equiv}N\ X^{(-)} \xrightarrow[-N_2;-X^{(-)}]{Y^{(-)}} Ar-Y$$

1. Chuyển hoá $ArN_2^{(+)}$ thành ArOH và ArI

Để tạo thành ArOH chỉ cần đun nóng muối điazoni hiđro sunfat. Thí dụ :

$$C_6H_5N\overset{(+)}{\equiv}N\ HSO_4^{(-)} \xrightarrow[-N_2;-H_2SO_4]{H_2O/t^o} C_6H_5-OH$$

Không dùng muối clorua hoặc muối bromua vì hiệu suất sẽ giảm.

Để tạo thành ArI, cho muối điazoni clorua tác dụng với KI ở nhiệt độ phòng. Thí dụ :

$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad Cl^{(-)} \xrightarrow[-N_2;-KCl]{KI} C_6H_5-I$$

2. Chuyển hoá $ArN_2^{(+)}$ thành ArCl, ArBr và ArCN

Những phản ứng này cần được xúc tác bằng muối đồng(I) tương ứng. Thí dụ :

$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad Cl^{(-)} \xrightarrow[-N_2]{Cu_2Cl_2} C_6H_5-Cl$$

$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad Br^{(-)} \xrightarrow[-N_2]{Cu_2Br_2} C_6H_5-Br$$

$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad Cl^{(-)} \xrightarrow[-N_2]{Cu_2(CN)_2} C_6H_5-C\equiv N$$

3. Chuyển hoá $ArN_2^{(+)}$ thành ArF và $ArNO_2$

Để thực hiện những phản ứng này dùng muối điazoni fluoroborat. Thí dụ :

$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad BF_4^{(-)} \xrightarrow[-N_2]{\text{đun khan}} C_6H_5-F$$

$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad BF_4^{(-)} \xrightarrow[-N_2]{NaNO_2;\text{bột Cu}} C_6H_5-NO_2$$

4. Chuyển hoá $ArN_2^{(+)}$ thành ArH

Đây là một phản ứng khử ; chất khử là axit hipophotphorơ. Thí dụ :

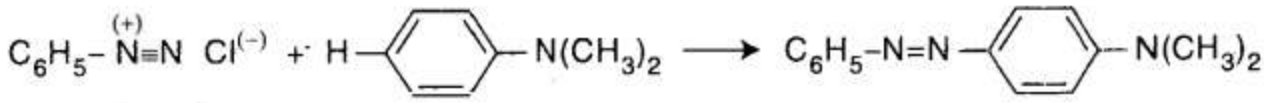
$$C_6H_5\overset{(+)}{N}\equiv N \quad Cl^{(-)} \xrightarrow[-N_2]{H_3PO_2} C_6H_6$$

II. CÁC PHẢN ỨNG KHÔNG LOẠI BỎ NITƠ

1. Phản ứng ghép tạo thành hợp chất azo

Cấu tử điazo Cấu tử azo Hợp chất azo

Y : nhóm thế đẩy electron mạnh, như $N(CH_3)_2$, $O^{(-)}$, ... Thí dụ :

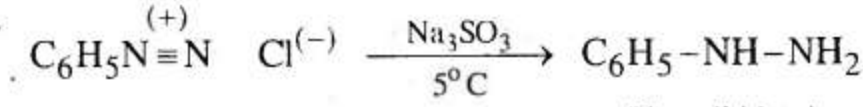


p-Đimetylaminoazobenzen

Phản ứng ghép được dùng nhiều trong tổng hợp phẩm nhuộm azo là loại phẩm có nhóm azo -N=N-.

2. Phản ứng khử $ArN_2^{(+)}$ thành $ArNHNH_2$

Chất khử là Na_2SO_3, sản phẩm là arylhiđrazin. Thí dụ :



Phenylhiđrazin

BÀI TẬP

XI-13 Từ *p*-toluiđin viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp các chất sau :

a) *p*-$CH_3C_6H_4Cl$

b) *p*-$CH_3C_6H_4I$

c) *p*-$CH_3C_6H_4F$

d) *p*-$CH_3C_6H_4COOH$

XI-14 Từ benzen và các hoá chất vô cơ cần thiết hãy điều chế :

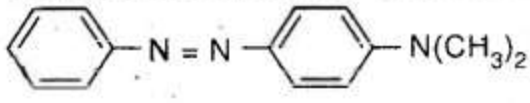
a) 3-BrC_6H_4Cl

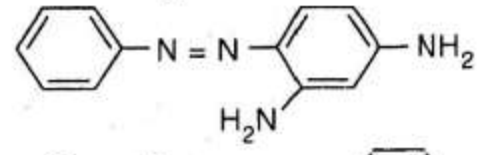
b) 3-$IC_6H_4NO_2$

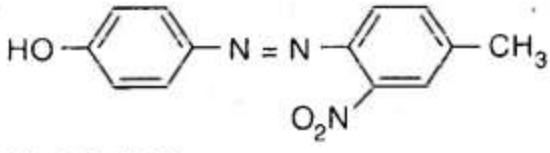
c) 1,3,5-$Br_3C_6H_3$

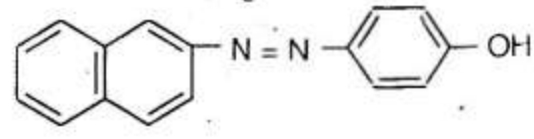
d) *m*-$NO_2C_6H_4N{=}NC_6H_4OH$-*p*

XI-15 Hãy chỉ ra cấu tử điazo và cấu tử azo dùng để điều chế các hợp chất sau :

a) 

c) 

b) 

d) 

XI-16 Giải thích :

a) Phản ứng ghép $C_6H_5N_2^{(+)}Cl^{(-)}$ với 4-$(CH_3)_2NC_6H_4OH$ xảy ra ở vị trí 2 nếu pH = 10, và tại vị trí 3 nếu pH = 6.

b) Cho 1,1-đimetylpropylamin hoặc 2,2-đimetylpropylamin tác dụng với HNO_2 đều sinh ra 2-metylbutan-2-ol với hiệu suất cao, và những lượng nhỏ 2-metylbut-1-en, 2-metylbut-2-en.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ XIb

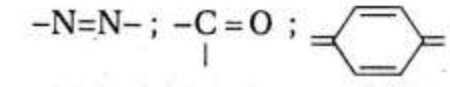
QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ MÀU SẮC

1. Khái niệm về chất màu và phẩm nhuộm

Phẩm nhuộm sau khi đã ổn định trên vải phải ở dạng có màu thích hợp. Chất có màu là chất màu, song có thể chưa phải là phẩm nhuộm.

Phẩm nhuộm nói chung phải có hai nhóm cấu tạo sau đây :

• *Cromopho* (hay *nhóm mang màu)* là nhóm nguyên tử làm cho chất hữu cơ có màu. Thí dụ :



; v.v...

• *Auxocrom* (hay *nhóm trợ màu*). Thí dụ : $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-SO_3H$, v.v... Bản thân auxocrom khi không có cromopho không gây nên màu của chất, nhưng khi có cromopho, auxocrom có thể làm biến đổi màu và tăng cường độ màu.

Mặt khác auxocrom đều là những nhóm có tính axit hoặc tính bazơ, chúng làm cho phẩm nhuộm có thể gắn chặt vào vải.

Vì những lẽ trên, azobenzen $C_6H_5–N=N–C_6H_5$ không phải là phẩm nhuộm song *p*-hiđroxiazobenzen là một *phẩm nhuộm axit*, còn *p*-đimetylaminoazobenzen là một *phẩm nhuộm bazơ.*

Theo thuyết electron, cromopho là hệ các liên kết liên hợp. Khi có mặt auxocrom, mạch liên hợp sẽ dài thêm và phân cực thêm, do đó làm thay đổi λ_{max} và ε_{max}. Sự tăng (hoặc giảm) λ_{max} được gọi là "sự thẫm màu" (hoặc "sự nhạt màu"), còn sự tăng (hoặc giảm) ε_{max} được gọi là sự tăng (hoặc giảm) cường độ màu.

2. Quan hệ giữa cấu trúc và màu

Màu của chất hữu cơ có liên quan mật thiết với cấu trúc. Sau đây là một số quy luật.

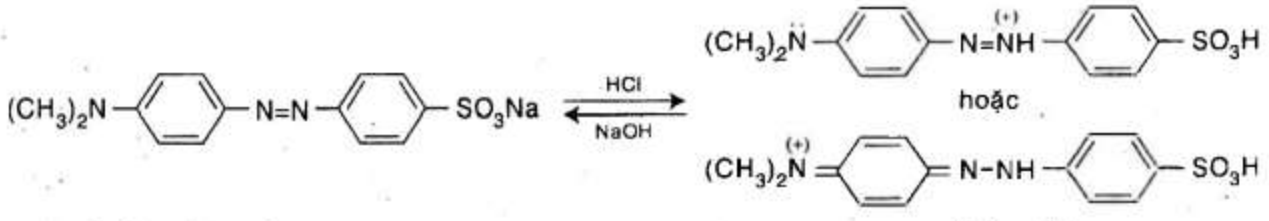
a) *Sự tăng chiều dài mạch liên hợp của cromopho dẫn tới sự thẫm màu và tăng cường độ màu.* Thí dụ :

Hợp chất	Số nối đôi C=C liên hợp	Màu	λ_{max}, nm	$\varepsilon_{max}.10^{-3}$
Butađien	2	không màu	217	21
Hexatrien	3	không màu	258	35
Vitamin A	5	vàng nhạt	328	51
α-Caroten	10	da cam	445	145
Licopen	11	đỏ	472	170
Đehiđrolicopen	15	tím	528	150

b) *Các nhóm thế ở đầu mạch liên hợp nếu làm tăng sự phân cực sẽ gây hiện tượng thẫm màu và tăng cường độ màu.* Thí dụ :

Hợp chất	λ_{max}, nm	ε_{max}
$C_6H_5–N=N–C_6H_5$	318	21.380
$C_6H_5–N=N–C_6H_4OH$-*p*	349	26.300
$C_6H_5–N=N–C_6H_4N(CH_3)_2$-*p*	408	27.540
p-$NO_2C_6H_4–N=N–C_6H_4N(CH_3)_2$-*p*	478	33.110

c) *Sự ion hóa phân tử (do tác dụng của axit hoặc bazơ) nếu làm tăng sự phân cực của cromopho chính sẽ làm thẫm màu, trái lại nếu làm giảm sự phân cực đó sẽ gây nên sự nhạt màu.* Thí dụ : metyl da cam



Màu vàng da cam
(ở pH ≥ 4,4 ; λ_{max} = 460nm)

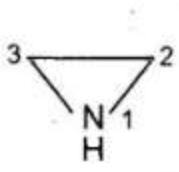
Màu đỏ
(ở pH ≥ 3,2 ; λ_{max} = 520nm)

§XI-5 DỊ VÒNG CHỨA NITƠ

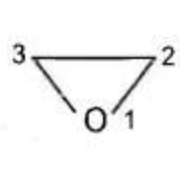
I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI DỊ VÒNG

Hợp chất dị vòng là những hợp chất mạch vòng ; trong vòng đó, ngoài cacbon ra còn có nguyên tử của các nguyên tố khác như N, O, S,... mà người ta gọi là *dị nguyên tử* hay *dị tử*. Dị tử quan trọng và phổ biến nhất là nitơ.

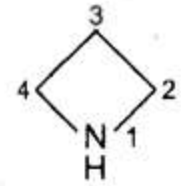
Số dị nguyên tử trong một vòng có thể là một hoặc hai hay nhiều hơn nữa. Số nguyên tử trực tiếp tạo nên dị vòng có thể là 3, 4, 5, 6... đó cũng là số cạnh của dị vòng. Các dị vòng có thể ngưng tụ với nhau hoặc ngưng tụ với vòng thơm. Thí dụ :



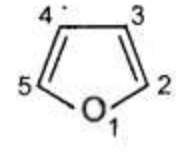
Aziriđin
t_s 56°C



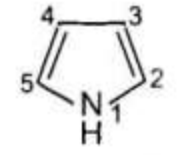
Etilen oxit
t_s 110°C



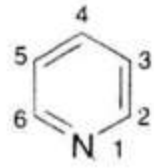
Azetiđin
t_s 63°C/748mm



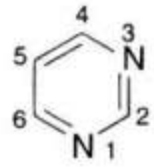
Furan
t_s 32°C



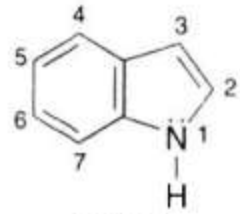
Pirole
t_s 131°C



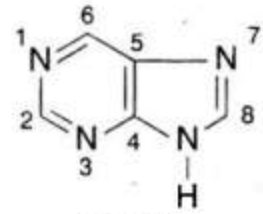
Piriđin
t_s 115°C



Pirimiđin
t_s 124°C



Inđole
t_{nc} 53°C



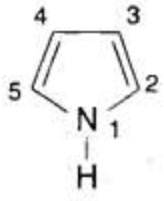
Purin
t_{nc} 217°C

Người ta phân loại các dị vòng theo nhiều cách :

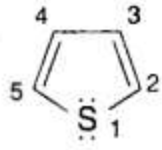
• Theo số nguyên tử mắt vòng, ta phân biệt : dị vòng 3 cạnh (thí dụ aziriđin,...) dị vòng 5 cạnh (thí dụ pirole,...), dị vòng 6 cạnh (thí dụ piriđin...), v.v...

• Theo đặc điểm cấu trúc-tính chất, ta phân biệt dị vòng thơm và dị vòng không thơm. Thí dụ :

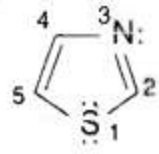
Dị vòng thơm :



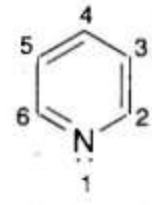
Pirole



Thiophen

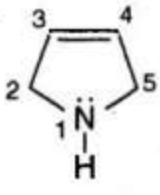


Thiazole

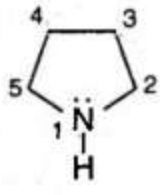


Piriđin

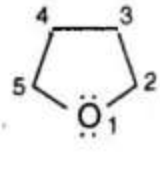
Dị vòng không thơm :



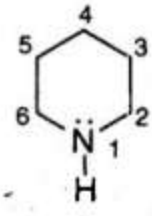
3-Pirolin



Piroliđin



Tetrahiđrofuran



Piperiđin

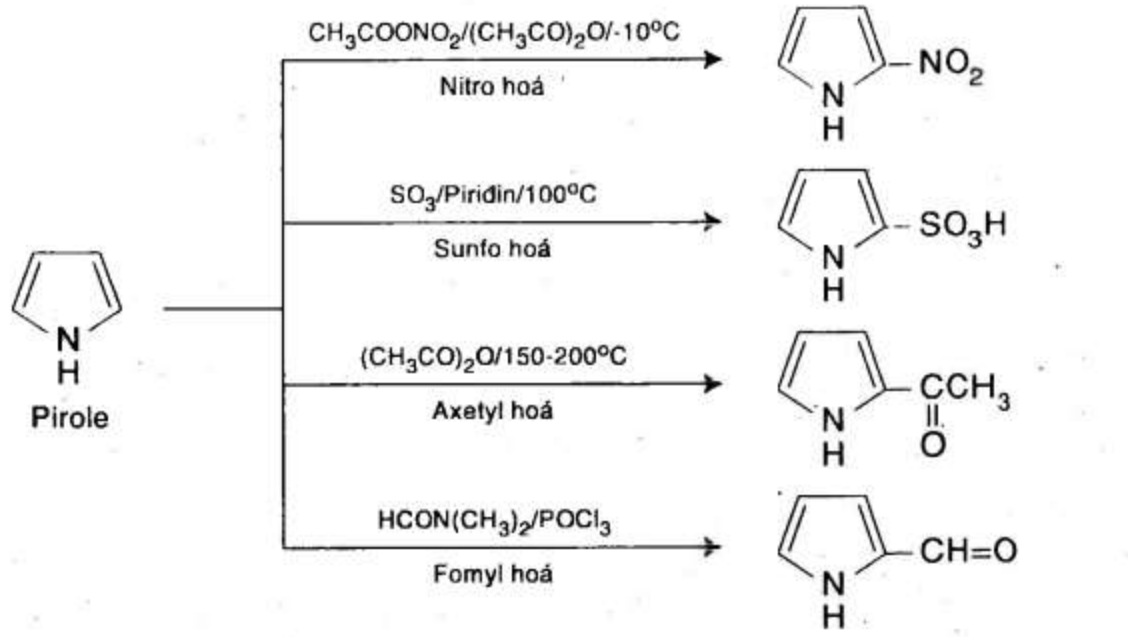
Các hợp chất dị vòng thiên nhiên cũng như tổng hợp có tầm quan trọng lớn lao trong sinh học, y học, nông nghiệp, v.v...

II. DỊ VÒNG THƠM NĂM CẠNH

1. Dị vòng năm cạnh có một dị tử

Tiêu biểu của nhóm dị vòng này là *pirole*, *furan* và *thiophen*. Cả ba đều có tính thơm. Người ta đánh số thứ tự các nguyên tử mắt vòng bắt đầu từ dị nguyên tử (x. ở trên).

Các dị vòng này đều dễ tham gia phản ứng thế electrophin (nitro hóa, brom hóa, sunfo hóa...), và ưu tiên thế vào vị trí số 2 (cũng gọi là vị trí α). Thí dụ :



Khả năng tham gia phản ứng thế electrophin so với benzen như sau :

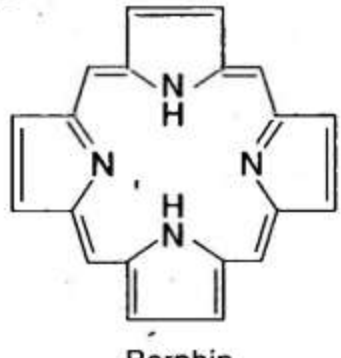
Pirole > Furan > Thiophen > Benzen

Đó là do sự liên hợp của cặp electron *n* ở các dị tử này với các liên kết π. Sự liên hợp đó làm cho pirole không có tính bazơ như amin, trái lại còn có tính axit yếu với pK_a ~ 17 (tương đương etanol).

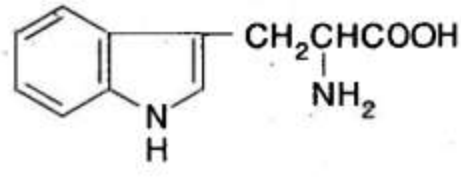
Cả ba dị vòng trên đều có thể tham gia phản ứng cộng hiđro.

Sản phẩm cộng hiđro của furan là tetrahiđrofuran (viết tắt THF) được dùng làm dung môi. Sản phẩm hiđro hóa pirole là piroliđin có tính bazơ (pK_a 11,7) mạnh hơn đietylamin. Vòng piroliđin có trong các phân tử prolin (amino axit), nicotin (chất độc hại, có trong thuốc lá)...

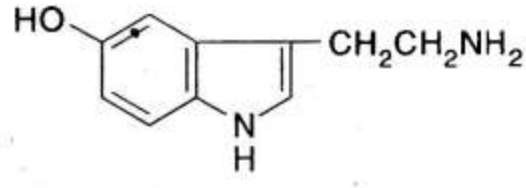
Vòng pirole có trong nhân porphin, một thành phần cấu trúc của clorophin, hemoglobin và mioglobin. Inđole (x. công thức ở trên) là dị vòng được hình thành từ sự ngưng tụ pirole với benzen. Vòng inđole có trong các phân tử triptophan (amino axit), axit inđole-3-axetic (chất kích thích tăng trưởng thực vật), serotonin (hormon làm tăng huyết áp), inđometaxin (thuốc giảm đau, chữa thấp khớp), v.v...



Porphin



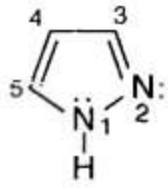
Tryptophan



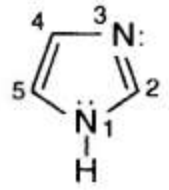
Serotonin

2. Dị vòng năm cạnh có hai dị tử

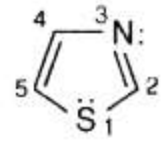
Các dị vòng tiêu biểu cho nhóm này là :



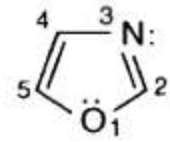
Pirazole
t_s 185°C



Imiđazole
t_s 256°C



Thiazole
t_s 117°C



Oxazole
t_s 69°C

Pirazole là hợp chất thơm có thể bị thế electrophin ở vị trí 4. Một dẫn xuất quan trọng của pirazole là pirazolon-5 có trong thành phần phân tử một số dược phẩm tổng hợp như antipirin, piramiđon...

Imiđazole có tính bazơ (pK_a 7,1) mạnh hơn pirazole, thiazole và oxazole. Vòng imiđazole có trong phân tử amino axit histiđin (x. Chương XII).

Thiazole là hợp chất khá bền. Vòng thiazole có trong thành phần cấu tạo của penixilin, vitamin B1, và một số dược phẩm tổng hợp như sunfazol.

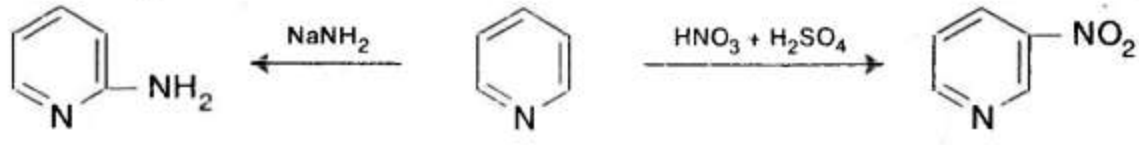
Thiazole, imiđazole và oxazole đều tham gia phản ứng thế electrophin ở vị trí 5, với khả năng phản ứng kém dị vòng một dị tử tương ứng và giảm theo trình tự sau :

Pirole > Imiđazole > Thiazole > Oxazole

III. DỊ VÒNG THƠM SÁU CẠNH

1. Dị vòng sáu cạnh có một dị tử

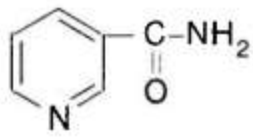
Chất tiêu biểu và quan trọng nhất thuộc nhóm này là piriđin. *Piriđin* có tính bazơ yếu (pK_a = 5,25) ; rất khó tham gia phản ứng thế electrophin (nitro hóa chỉ vào vị trí 3, hiệu suất ~5%), dễ bị thế nucleophin bởi $NaNH_2$ tạo ra chủ yếu là 2-aminopiriđin :



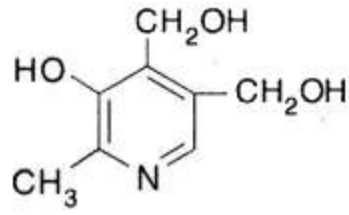
2-Aminopiriđin — Piriđin — 3-Nitropiriđin

Piriđin dễ bị hiđro hoá hơn benzen, sản phẩm sinh ra là piperiđin $C_5H_{11}N$ có tính bazơ (pK_a 11,2) mạnh hơn đietylamin (pK_a 10,9).

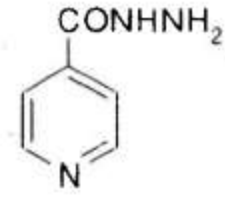
Vòng piriđin có trong thành phần phân tử vitamin PP, vitamin B6, thuốc chữa lao isoniazit và trong phân tử nicotin :



Vitamin PP

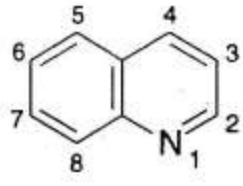


Vitamin B6

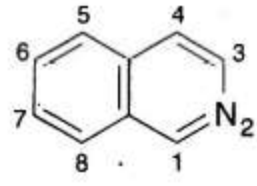


Isoniazit

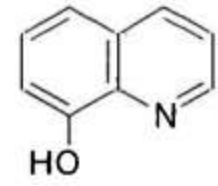
Quinolin và *isoquinolin* được cấu tạo từ một vòng piriđin và một vòng benzen ngưng tụ với nhau. Chúng có những tính chất tương tự piriđin (tính bazơ ; phản ứng với $NaNH_2$ tạo thành amin). Một dẫn xuất quan trọng của quinolin là *8-hiđroxiquinolin* có khả năng tạo phức với một số ion kim loại nên được dùng trong hóa phân tích.



Quinolin
t_s 238°C



Isoquinolin
t_s 241°C

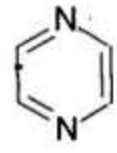


8-Hiđroxiquinolin
t_{nc} 76°C

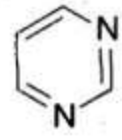
Các vòng quinolin và isoquinolin có mặt trong phân tử các ankaloit như quinin, xincolin, papaverin,... (xem Bài đọc thêm số XIc) và trong phân tử một số dược phẩm như cloroquin (trị sốt rét), emetin (chữa lị), sovcain (gây mê),...

2. Dị vòng sáu cạnh có hai dị tử

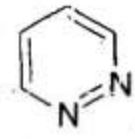
Nhóm dị vòng này có các chất đáng chú ý sau đây :



Pirazin
t_s 118°C

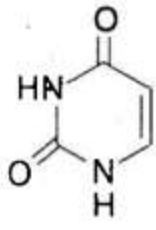


Pirimiđin
t_s 124°C

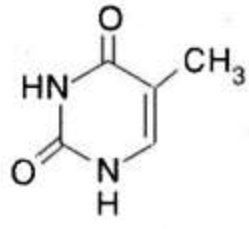


Piriđazin
t_s 207°C

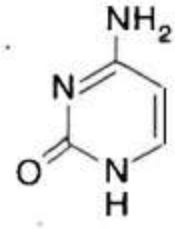
Quan trọng nhất là *pirimiđin* vì nó có các dẫn xuất trong thành phần cấu tạo của axit nucleic. Đó là *uraxin, thimin* (hay metyluraxin) và *xitozin (hay cytosin)* :



Uraxin



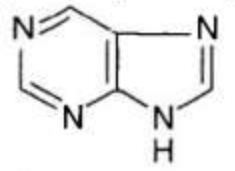
Thimin



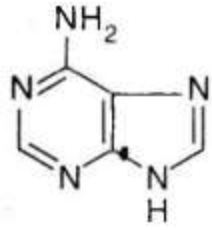
Xitozin
(Cytosin)

Khi vòng pirimiđin ngưng tụ với vòng imiđazole ta có *purin*. Một số dẫn xuất quan trọng của purin là : *ađenin* và *guanin* (bazơ nitơ trong phân tử axit nucleic), cafein (trong chè, cà phê), axit uric (trong nước tiểu), axilovir (thuốc trị khuẩn), điđeoxinosin (thuốc trị AIDS), v.v...

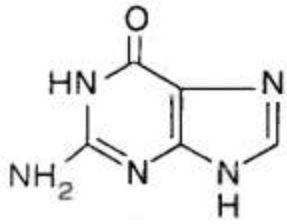
Pirimiđin Imiđazole



Purin



Ađenin



Guanin

BÀI TẬP

XI-17 Giải thích các hiện tượng :

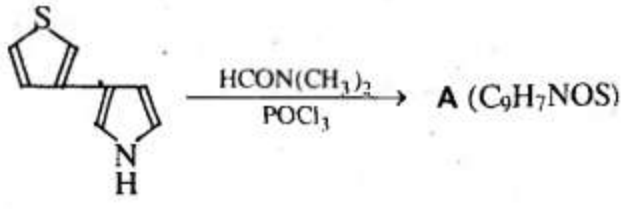
a) Hiđro ở NH của pirole ($pK_a \sim 17$) linh động hơn hiđro ở NH_2 của anilin ($pK_a \sim 27$).

b) Piriđin (pK_a 5,2) có tính bazơ yếu hơn nhiều so với piperiđin (pK_a 11,2).

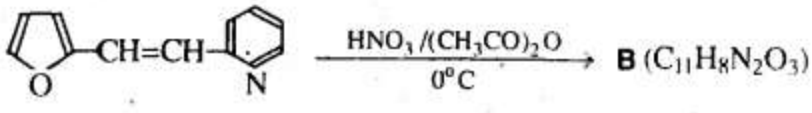
c) Imiđazole (t_{nc} 91°C) có nhiệt độ nóng chảy cao hơn indole (t_{nc} 53°C) mặc dù phân tử khối nhỏ hơn.

XI-18 Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm phản ứng :

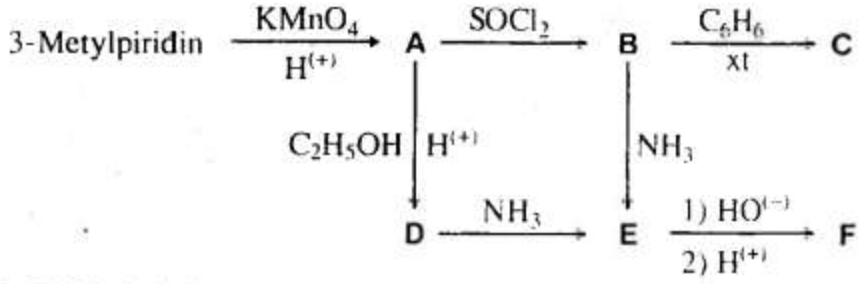
a)



b)



XI-19 Cho sơ đồ các phản ứng :



F có pK_a 2,07 và 4,73.

a) Viết CTCT của các chất từ **A** đến **F**, biết rằng có 2 kí hiệu cùng chỉ một chất.

b) Viết CTCT của **F** ở các pH khác nhau là 1,0 ; 3,5 ; 13,5.

XI-20 Nitro hoá 2-metylpirole thu được 2 sản phẩm : **A** (chiếm 84%) và **B** (16%). Nếu nitro hoá 2-axetylpirole sẽ thu được **C** (80%) và **D** (20%). Viết CTCT của **A**, **B**, **C**, **D** và giải thích hướng thế.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ XIc

ANKALOIT

Ankaloit là những hợp chất hữu cơ chứa nitơ, có tính bazơ, thường có cấu trúc dị vòng và chủ yếu có nguồn gốc thực vật. Tên gọi "ankaloit" có nghĩa là *giống như* (oit) *chất kiềm* (ankali).

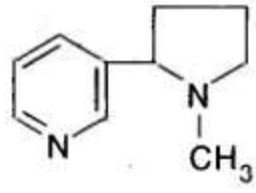
Hiện nay người ta đã tìm thấy hơn năm nghìn ankaloit; đa số là những chất rắn, chỉ có một số ít là chất lỏng (nicotin, coniin,...). Hầu hết các ankaloit biểu hiện hoạt tính sinh học nhất định đối với cơ thể người; một số lớn được dùng làm thuốc chữa bệnh; một số khác là những chất gây nghiện.

Các ankaloit thường không có tên hệ thống. Đa số tên của ankaloit dựa theo tên thực vật từ đó tách ankaloit (thí dụ quinin, papaverin, berberin,...).

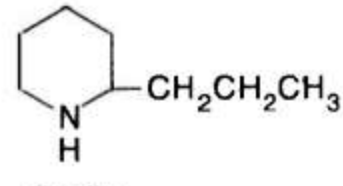
Người ta thường phân loại ankaloit thành các nhóm dựa theo bản chất của dị vòng có trong phân tử.

1. Nhóm piriđin

Nhóm này gồm các ankaloit chứa vòng piriđin hoặc vòng này đã hiđro hoá. Thí dụ : nicotin, papaverin, coniin...



Nicotin



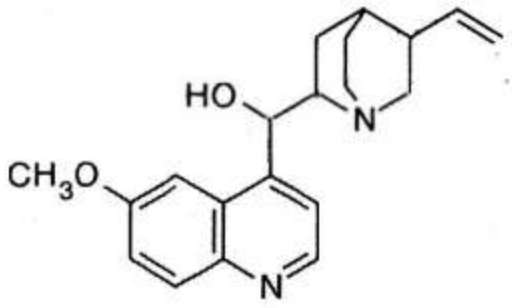
Coniin

• *Nicotin* có trong cây thuốc lá, là chất lỏng có tính bazơ, rất độc đối với côn trùng (nên được dùng trong nông nghiệp) và cả đối với người (gây các bệnh về tim phổi...).

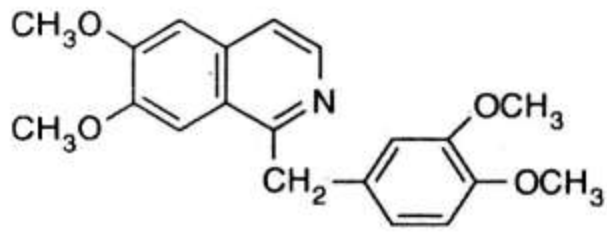
• *Coniin* (hay 2-propylpiperiđin) có trong cây cần độc, đó là một chất độc rất mạnh, gây tê liệt thần kinh, chức năng hô hấp và dẫn tới tử vong.

2. Nhóm quinolin và isoquinolin

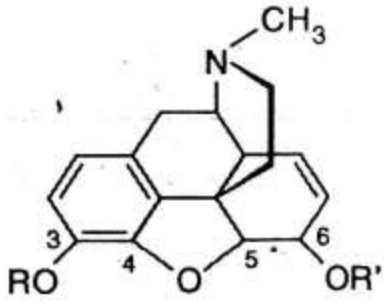
Tiêu biểu cho nhóm này là quinin, papaverin và morphin :



Quinin



Papaverin



Morphin : R = R' = H

Codein : R = CH_3, R' = H

Heroin : R = R' = $CH_3C(=O)$–

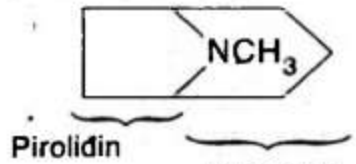
• *Quinin* có trong vỏ cây quinin, là chất rắn, nóng chảy ở 177°C, có vị đắng, trước đây dùng để trị bệnh sốt rét.

• *Papaverin* có trong quả cây thuốc phiện, là chất rắn, nóng chảy ở 147°C, dùng làm thuốc trong các trường hợp đau đầu, đau bụng.

• *Morphin* có trong thuốc phiện, là chất rắn, nóng chảy ở 254°C, có hoạt tính giảm đau, song là chất độc, gây nghiện. Dẫn xuất 3-*O*-metyl của morphin ít độc hơn và được dùng làm thuốc ho. Còn dẫn xuất 3,6-đi-*O*-axetyl của morphin là một chất ma tuý cực kì nguy hiểm.

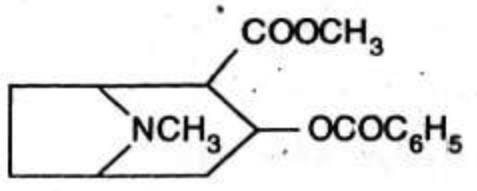
3. Nhóm tropan

Tropan là bazơ dị vòng được cấu thành từ nhân piroliđin và nhân piperiđin ngưng tụ với nhau.



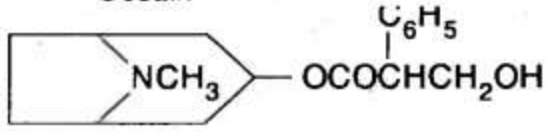
Đại diện cho nhóm tropan là cocain và atropin.

• *Cocain* có trong lá cây *Erythroxolon coca*, là một chất rắn nóng chảy ở 98°C, có tác dụng kích thích hệ thần kinh trung ương và giảm đau. Tuy vậy cocain là chất gây nghiện và rất khó cai.



Cocain

• *Atropin* có trong cây *Atropa belladona*, là một chất rắn, nóng chảy ở 115°C, rất độc, được dùng với liều rất thấp để làm giảm giãn đồng tử của mắt.



Atropin

Ngoài ba nhóm ankaloit nêu trên còn các nhóm khác như nhóm inđole, nhóm azole, v.v...

Chương XII

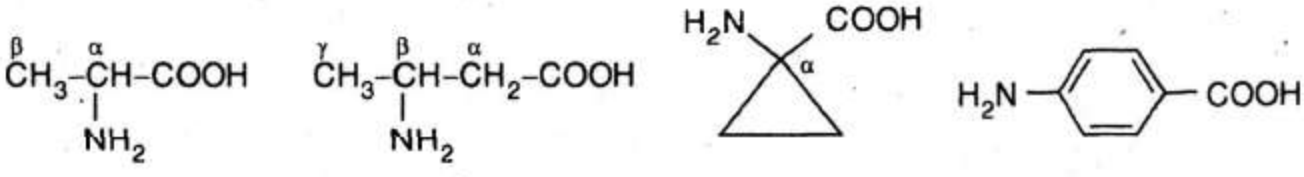
AMINO AXIT - PROTEIN - AXIT NUCLEIC

§XII-1 AMINO AXIT

I. ĐỊNH NGHĨA, DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

1. Định nghĩa và phân loại

Amino axit là những hợp chất tạp chức chứa đồng thời nhóm cacboxyl và nhóm amino trong phân tử. Các nhóm chức đó có thể gắn với những nguyên tử cacbon no hay cacbon thơm... Thí dụ :



Tuy nhiên, các amino axit có nhóm cacboxyl và nhóm amino liên kết với cacbon no (nhất là khi cùng liên kết với một nguyên tử cacbon no) có tầm quan trọng đặc biệt, vì nhiều chất trong số đó là những đơn vị cấu tạo của phân tử protein.

Trong trường hợp gốc hiđrocacbon trong phân tử amino axit là gốc no mạch hở, tuỳ theo vị trí của nhóm amino so với nhóm cacboxyl người ta phân biệt các axit α-amino, β-amino, γ-amino, v.v... (xem thí dụ ở trên). Hầu hết các amino axit thiên nhiên có trong thành phần cấu tạo của protein là những α-amino axit, $H_2N–CHR–COOH$.

Chương này chỉ đề cập đến các α-amino axit. Các α-amino axit thiên nhiên được phân loại theo đặc điểm cấu tạo của mạch bên là R (xem Bảng XII-1).

2. Danh pháp

a) Tên thay thế

Tất cả các amino axit đều có thể được gọi tên theo *danh pháp thay thế*, trong đó -COOH là nhóm chính và được nêu tên dưới dạng hậu tố *-oic* hoặc *-đioic* (đối

với điaxit) hoặc *-cacboxylic* (đối với axit mạch vòng). Vị trí của nhóm amino được chỉ ra bằng chữ số Ả Rập. Bốn amino axit ở thí dụ trên có tên lần lượt là : axit 2-aminopropanoic, axit 3-aminobutanoic, axit 1-aminoxiclopropancacboxylic và axit 4-aminobenzoic.

b) Tên nửa hệ thống

Một số amino axit được gọi tên xuất phát từ tên nửa hệ thống của axit tương ứng có bổ sung tiền tố amino cùng với các chữ Hi Lạp (α, β, γ,...) để chỉ vị trí của nhóm này. Thí dụ :

$CH_3CH(NH_2)COOH$ — Axit α-aminopropionic

$H_2NCH_2CH_2COOH$ — Axit β-aminopropionic

$H_2N[CH_2]_3CH(NH_2)COOH$ — Axit α,ε-điaminovaleric (Axit 2,5-điaminopentanoic)

$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$ — Axit aminosucxinic (Axit aminobutanđioic)

c) Tên thông thường

Mặc dù có thể gọi tên theo danh pháp thay thế hoặc theo danh pháp nửa hệ thống, các α-amino axit thiên nhiên được gọi theo *tên thông thường* (thường tận cùng bằng *-in*). Các tên gọi này được IUPAC lưu dùng, hơn thế nữa còn được kí hiệu bằng ba chữ cái đầu, hoặc bằng một chữ cái (thường là những chữ cái đầu), chẳng hạn H_2NCH_2COOH glyxin được kí hiệu là Gly hoặc G (xem Bảng XII-1).

Khi ngắt bỏ -OH ra khỏi nhóm -COOH của amino axit ta được *nhóm axyl* ; để gọi tên nhóm axyl này ta đổi đuôi *-in* của amino axit thành *-yl* (hoặc đôi khi thành *-inyl*). Thí dụ :

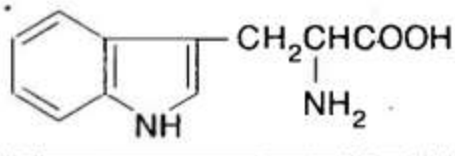
H_2NCH_2COOH	Glyxin	$H_2NCH_2CO–$	Glyxyl
$CH_3CH(NH_2)COOH$	Alanin	$CH_3CH(NH_2)CO–$	Alanyl

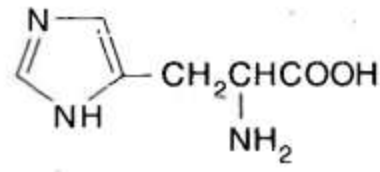
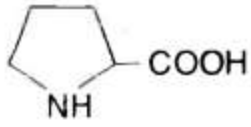
Đối với các axit α-aminođicacboxylic có 3 nhóm axyl tương ứng, tên của các nhóm hoá trị một có hậu tố *-yl* (chuyển "*axit ...ic*" thành "*...yl*"), tên của nhóm hoá trị hai có hậu tố *-oyl*. Thí dụ :

$HOOC[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$ — Axit glutamic

$HOOC[CH_2]_2CH(NH_2)CO–$	α-Glutamyl
$–CO[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$	γ-Glutamyl
$–CO[CH_2]_2CH(NH_2)CO–$	Glutamoyl

Bảng XII-1 CÁC AMINO AXIT THƯỜNG GẶP TRONG PROTEIN

Công thức	Tên gọi	Kí hiệu	Độ tan g/100 g H_2O	pH_I
Axit monoaminomonocacboxylic				
$CH_2(NH_2)COOH$	Glyxin	Gly (G)	25,5	5,97
$CH_3CH(NH_2)COOH$	Alanin	Ala (A)	16,6	6,00
$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	Valin	Val (V)	6,8	5,96
$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	Leuxin	Leu (L)	2,4	5,98
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	Isoleuxin	Ile (I)	2,1	6,00
Axit điaminomonocacboxylic				
$CH_2(NH_2)[CH_2]_3CH(NH_2)COOH$	Lysin	Lys (K)	Tốt	9,74
$NH=C(NH_2)-NH[CH_2]_3CH(NH_2)COOH$	Arginin	Arg (R)	Tốt	10,76
Axit monoaminođicacboxylic và amit của chúng				
$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	Axit aspactic	Asp (D)	0,5	2,77
$HOOC[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$	Axit glutamic	Glu (E)	0,7	3,22
$H_2N-CO-CH_2CH(NH_2)COOH$	Asparagin	Asn (N)	2,5	5,40
$H_2N-CO-[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$	Glutamin	Gin (Q)	3,6	5,70
Amino axit chứa nhóm -OH (ancol), -SH hoặc -SR				
$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	Serin	Ser (S)	4,3	5,68
$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	Threonin	Thr (T)	20,5	5,60
$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	Xystein (Cystein)	Cys (C)	Tốt	5,07
$CH_3S[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$	Methionin	Met (M)	3,3	5,74
Amino axit chứa vòng thơm				
$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Phenylalanin	Phe (F)	2,7	5,48
p-$HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)COOH$	Tyrosin	Tyr (Y)	0,05	5,66
Amino axit chứa dị vòng				
	Tryptophan	Trp (W)	1,1	5,89

Công thức	Tên gọi	Kí hiệu	Độ tan g/100 g H_2O	pH_I
	Histiđin	His (H)	4,2	7,59
	Prolin	Pro (P)	162	6,30

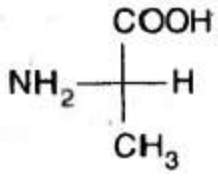
3. Đồng phân

a) Đồng phân cấu tạo : Có nhiều loại, thí dụ :

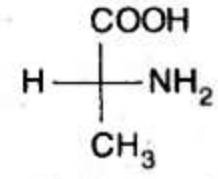
Đồng phân về vị trí nhóm amino : $CH_3CH(NH_2)COOH$ (Ala) và $H_2NCH_2CH_2COOH$ (β-Ala).

Đồng phân về mạch cacbon : $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$ (Leu) và $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ (Ile).

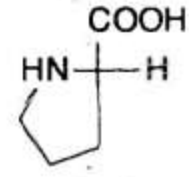
b) Đồng phân lập thể : Trừ glyxin, các α-amino axit đều chứa C^* trong phân tử nên đều có đồng phân quang học. Thí dụ :



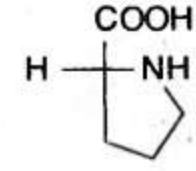
L-Alanin
hay (*S*)-Alanin



D-Alanin
hay (*R*)-Alanin



L-Prolin
hay (*S*)-Prolin



D-Prolin
hay (*R*)-Prolin

Hầu hết các α-amino axit gặp trong thiên nhiên đều thuộc dãy L.

II. TÍNH CHẤT

1. Tính chất vật lí

Amino axit là những chất rắn, kết tinh, không màu, khi đun nóng tới nhiệt độ khá cao chúng bị phân huỷ trước khi nóng chảy. Thí dụ nhiệt độ phân huỷ của glyxin là 233°C, của alanin 297°C.

Amino axit tan trong nước với mức độ khác nhau tuỳ thuộc trước hết vào cấu tạo của nhóm R. Chẳng hạn glyxin, alanin... tan tốt... song leuxin, tyrosin...

tan kém. pH của dung dịch cũng có ảnh hưởng tới độ tan : ở điểm đẳng điện độ tan là kém nhất. Amino axit không tan hoặc tan rất ít trong các dung môi không phân cực như benzen, hexan, ete.

2. Tính chất axit-bazơ. Điểm đẳng điện

Phân tử amino axit vừa có trung tâm axit lại vừa có trung tâm bazơ. Cho nên, trong dung dịch axit ở pH thấp nó bị proton hoá và tồn tại chủ yếu ở dạng cation. Trái lại trong dung dịch bazơ ở pH cao nó bị tách proton và tồn tại ở dạng anion.

Ở một pH trung gian nào đó có sự ngang bằng giữa dạng anion và dạng cation, bấy giờ amino axit tồn tại chủ yếu ở dạng lưỡng cực ; pH đó được gọi là **điểm đẳng điện** kí hiệu là pH_I hoặc pI (chữ I xuất phát từ *Isoelectric*).

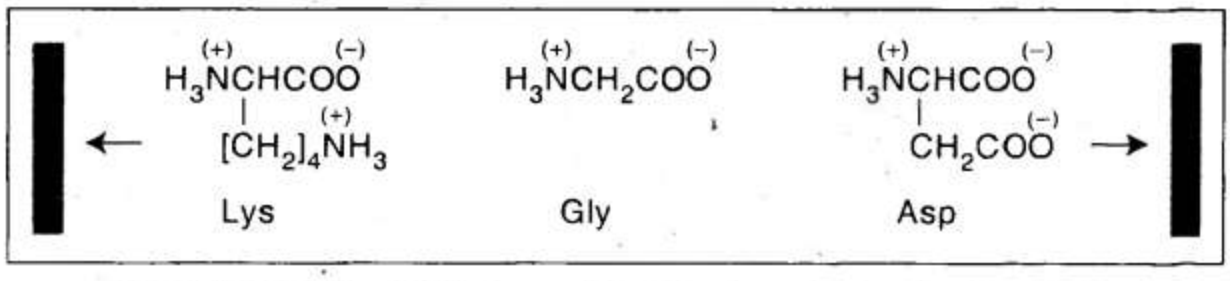
$$H_3\overset{(+)}{N}-CHR-COOH \underset{}{\overset{H_3O^+}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{(+)}{N}-CHR-COO^{(-)} \overset{HO^{(-)}}{\rightleftharpoons} H_2N-CHR-COO^{(-)}$$

Dạng cation	Ion lưỡng cực	Dạng anion
pH thấp	pH_I	pH cao

Điểm đẳng điện của một amino axit phụ thuộc vào cấu tạo của nó (xem bảng XII-1). Trong số 20 amino axit thường gặp, thì 15 amino axit với nhánh bên R gần trung tính nên có pH_I trong khoảng 5,0 ÷ 6,5. Hai amino axit với nhánh bên R chứa trung tâm axit nên có pH_I thấp (so sánh pH_I của Glu và Asp). Ba amino axit mang nhánh bên chứa trung tâm bazơ nên có pH_I cao, trung tâm bazơ đó càng mạnh pH_I càng cao (so sánh pH_I của His, Lys và Arg).

Dựa vào sự khác nhau về điểm đẳng điện người ta có thể tách một hỗn hợp amino axit (hoặc hỗn hợp protein) thành các hợp phần riêng rẽ theo một kĩ thuật gọi là *điện di*. Theo kĩ thuật này, người ta cho dung dịch của hỗn hợp amino axit vào giữa tờ giấy (hoặc gel) tẩm dung dịch đệm ở một pH nhất định (thường là pH_I của một amino axit có giá trị pH_I trung bình).

Khi nối tờ giấy với hai điện cực, amino axit mang điện tích âm sẽ di chuyển về phía cực dương, còn amino axit mang điện tích dương sẽ đi về phía cực âm (xem hình XII-1).



Hình XII-1 Điện di hỗn hợp gồm Gly, Lys và Asp ở pH = 5,97, dùng chất nhuộm màu là ninhiđrin.

Người ta có thể tính được điểm đẳng điện trên cơ sở các giá trị pK_a của amino axit là $pK_a^1(\alpha\text{-COOH})$, $pK_a^2(\alpha\text{-}\overset{(+)}{N}H_3)$, $pK_a^3(R)$.

Đối với các axit monoaminomonocacboxylic với nhánh R là trung tính hoặc axit rất yếu (Gly, Ala, Ser,...,) pH_I là trung bình cộng của $pK_a^1(\alpha\text{-COOH})$ và $pK_a^2(\alpha\text{-}\overset{(+)}{N}H_3)$:

$$pH_I = \frac{pK_a^1(\alpha\text{-COOH}) + pK_a^2(\alpha\text{-}\overset{(+)}{N}H_3)}{2}$$

Đối với các axit monoaminođicacboxylic có nhánh R chứa nhóm chức axit với $pK_a^3(R) < pK_a^2(\alpha\text{-}\overset{(+)}{N}H_3)$ (như Asp, Glu), pH_I là trung bình cộng của hai pK_a nhỏ (pK_a axit). Trong khi đó đối với axit điaminomonocacboxylic có nhánh R chứa nhóm chức bazơ với $pK_a^3(R) > pK_a^1(\alpha\text{-COOH})$ (như Lys, Arg..) pH_I là trung bình cộng của hai pK_a lớn (pK_a bazơ). Thí dụ : xem bảng XII-2.

Bảng XII-2 CÁC HẰNG SỐ pK_a VÀ pH_I CỦA MỘT SỐ AMINO AXIT

Amino axit	$pK_a^1(\alpha\text{-COOH})$	$pK_a^2(\alpha\text{-}\overset{+}{N}H_3)$	$pK_a^3(R)$	pH_I
Glyxin	2,34	9,60	–	5,97
Alanin	2,34	9,69	–	6,00
Tyrosin	2,20	9,11	10,07	5,66
Axit aspactic	1,88	9,60	3,65	2,77
Axit glutamic	2,19	9,67	4,25	3,22
Lysin	2,18	8,95	10,53	9,74
Arginin	2,17	9,04	12,48	10,76
Histiđin	1,82	9,17	6,00	7,59

Nếu biết giá trị pK_a của một amino axit HA nào đó ta có thể tính được phần trăm của các dạng cation $H_2^{(+)}A$, trung hoà (ion lưỡng cực) và dạng anion $(A^{(-)})$ ở pH bất kì dựa vào biểu thức gọi là phương trình Henđơxơn-Hatxenban :

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad \text{hay là} \qquad \log\frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_a$$

Thí dụ : dạng proton hoá (cation) của alanin với $pK_a^1 = 2,34$, còn dạng trung hoà (lưỡng cực) với $pK_a^2 = 9,69$ ứng với các quá trình sau :

$$\overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COOH + H_2O \rightleftharpoons \overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COO^{(-)} + H_3O^{(+)} \quad pK_a^1 = 2,34$$

$$\overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COO^{(-)} + H_2O \rightleftharpoons H_2NCH(CH_3)COO^{(-)} + H_3O^{(+)} \quad pK_a^2 = 9,69$$

Trong một dung dịch Ala 1,00M ở pH = 1, ta có :

$$\log\frac{[\overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COO^{(-)}]}{[\overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COOH]} = pH - pK_a^1 = 1,00 - 2,34 = -1,34$$

Giải ra ta được $[\overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COOH] = 0,956$ hay 95,6% và $[\overset{(+)}{H_3N}CH(CH_3)COO^{(-)}] = 0,044$ hay 4,4%.

3. Phản ứng của nhóm cacboxyl

a) Este hóa : Amino axit tác dụng với ancol khi có axit vô cơ mạnh xúc tác tạo thành este. Thí dụ :

$$H_2N{-}CH_2COOH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{\text{HCl bão hoà}}{\rightleftharpoons}} H_2N{-}CH_2COOC_2H_5 + H_2O$$

Este thu được ở dạng muối $Cl^{(-)}\overset{(+)}{N}H_3{-}CH_2COOC_2H_5$ cần được xử lí với amoniac để giải phóng nhóm NH_2.

b) Đecacboxyl hóa : Khi có enzim thích hợp amino axit bị tách nhóm cacboxyl tạo thành amin. Thí dụ :

$$(C_3H_3N_2)CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow{\text{Đecacboxylaza}} (C_3H_3N_2)CH_2CH_2NH_2$$

Histiđin — Histamin

4. Phản ứng của nhóm amino

a) Phản ứng với axit nitrơ : Axit nitrơ tác dụng với amino axit chuyển nhóm $-NH_2$ thành -OH (tương tự trường hợp amin) :

$$NH_2-CHR-COOH + HONO \xrightarrow{HCl} HO-CHR-COOH + N_2\uparrow + H_2O$$

Phản ứng này được dùng để định lượng amino axit (phương pháp Van Slai).

Trong cơ thể người và động vật, enzim có khả năng chuyển nhóm $\overset{\alpha}{>}CH-NH_2$ thành nhóm >C=O. Thí dụ :

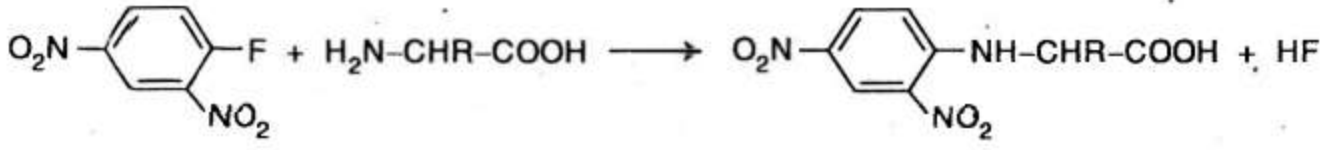
$$CH_3-CH(NH_2)-COOH \xrightarrow[\text{Enzim}]{[O]} CH_3-CO-COOH$$

b) Ngưng tụ với fomanđehit

$$HCH=O + H_2N-CHR-COOH \longrightarrow CH_2=N-CHR-COOH + H_2O$$

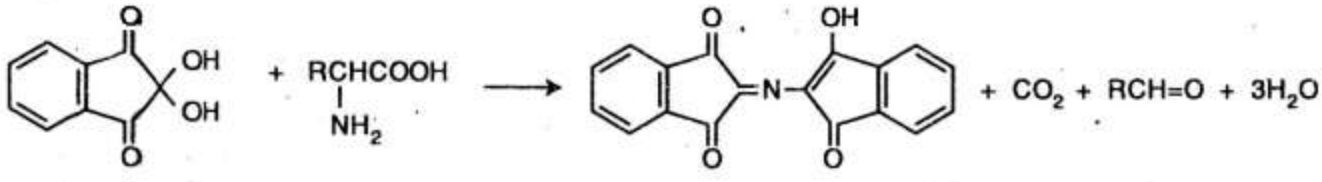
Phản ứng này được dùng để "khóa" nhóm $-NH_2$ khi chuẩn độ amino axit (phương pháp Sơrenxen).

c) Aryl hóa bằng dẫn xuất halogen



4. Phản ứng có liên quan tới cả phân tử

a) Phản ứng màu với ninhiđrin : Tất cả các α-amino axit đều phản ứng với ninhiđrin cho sản phẩm có màu tím xanh (riêng prolin cho màu vàng). Phản ứng này rất nhạy, nên được dùng trong phân tích định tính và định lượng α-amino axit.

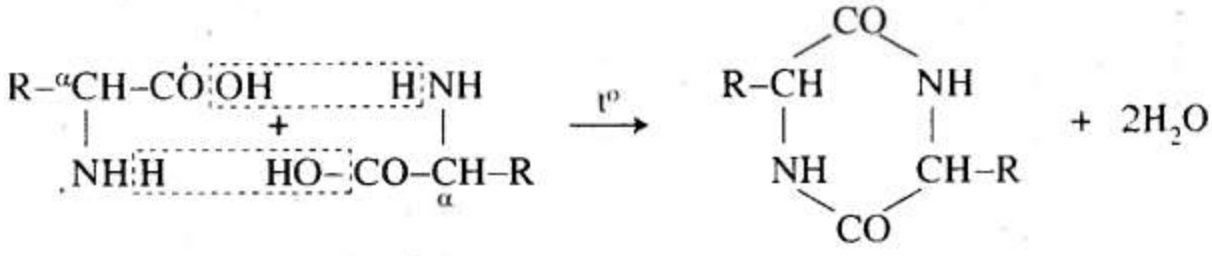


Ninhiđrin α-Amino axit Màu tím xanh

Ngoài phản ứng màu với ninhiđrin, còn các phản ứng màu khác chỉ đặc trưng cho từng nhóm amino axit. Thí dụ : phản ứng xantoproteinic (HNO_3 đđ) dùng cho Phe, Tyr, Trp ; phản ứng Milon ($Hg[NO_3]_2$ và HNO_3 đđ) dùng cho Tyr ; phản ứng Sacaguchi (α-naphtol và NaBrO) dùng cho Arg ; v.v...

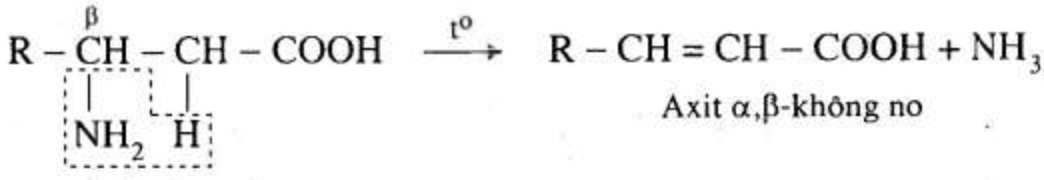
b) Tác dụng của nhiệt

Khi đun nóng α-amino axit bị tách H_2O giữa hai phân tử sinh ra điamit vòng sáu cạnh gọi là *đixetopiperazin* :



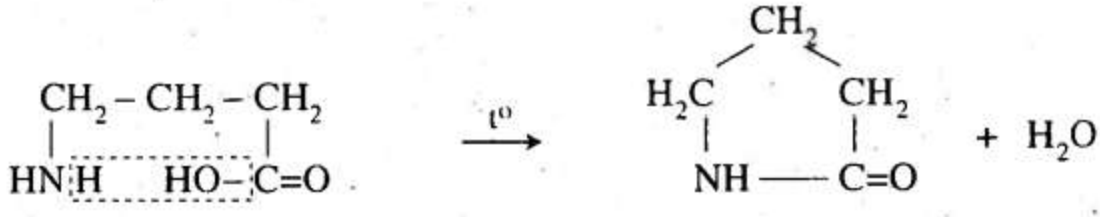
α-Amino axit — Đixetopiperazin

β-Amino axit bị tách NH_3 cho *axit không no* :



β-Amino axit — Axit α,β-không no

Các γ-, δ- và ε-amino axit bị tách nước cho monoamit vòng 5 ÷ 7 cạnh gọi là *lactam*. Thí dụ :



Axit γ-aminobutiric — γ-Butirolactam

III. ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ

1. Vai trò và ứng dụng

Amino axit thiên nhiên là chất cơ sở xây dựng nên protein trong cơ thể động vật và thực vật, đồng thời cung cấp năng lượng cho cơ thể hoạt động. Trong số hơn 20 amino axit thường gặp trong protein có một nhóm các "amino axit không thay thế" mà cơ thể người không thể tự tổng hợp được, phải đưa từ ngoài vào qua thức ăn. Đối với người, nhóm đó gồm Val, Leu, Ile, Met, Thr, Ph, Trp và Lys.

Một số amino axit được dùng trong y học, như Met là thuốc điều trị bệnh gan, His chữa một số bệnh về dạ dày, Glu chữa bệnh về thần kinh.

Muối natri của Glu được dùng làm gia vị cho thức ăn ("mì chính" hay "bột ngọt").

Một số amino axit được dùng làm nguyên liệu sản xuất tơ tổng hợp. Thí dụ : axit ω-aminocaproic $H_2N(CH_2)_5COOH$ (sản xuất tơ capron), axit ω-aminoenantoic $H_2N(CH_2)_6COOH$ (sản xuất tơ enan).

Axit *o*-aminobenzoic (hay là axit antranilic) được dùng trong sản xuất phẩm nhuộm ; axit *p*-aminobenzoic dùng để tổng hợp các thuốc gây tê như anestezin, novocain, v.v...

2. Điều chế

Khi thủy phân hoàn toàn protein ta được hỗn hợp các α-amino axit thuộc dãy L, có thể tách riêng ra bằng các phương pháp như sắc kí, điện di, v.v...

Để tổng hợp α-amino axit có thể áp dụng các phương pháp sau :

a) Đi từ axit cacboxylic no

Theo phương pháp này, phải brom hoá axit nhờ chất xúc tác PBr_3 rồi thay thế nguyên tử brom bằng cách cho tác dụng với NH_3 dư. Thí dụ :

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH \xrightarrow[2.H_2O]{1.Br_2/PBr_3} (CH_3)_2CHCH_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCOOH \xrightarrow[dư]{NH_3}$$

Axit 4-metylpentanoic — Axit 2-bromo-4-metylpentanoic

$$\xrightarrow[dư]{NH_3} (CH_3)_2CHCH_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOOH$$

Leuxin

b) Đi từ anđehit (phương pháp Streckơ)

Anđehit tác dụng KCN trong dung dịch NH_4Cl sinh ra α-amino nitrin, đem thuỷ phân sẽ được α-amino axit. Thí dụ :

$$CH_3CH{=}O \xrightarrow[NH_4Cl]{KCN} CH_3\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HC{\equiv}N \xrightarrow{H_3O^{(+)}} CH_3\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOOH$$

Etanal — α-Aminopropionitrin — Alanin

c) Đi từ dietyl axetamidomalonat

Đây là phương pháp tương tự tổng hợp malonic (xem §VIII-3). Thí dụ :

$$CH_3CONHCH(COOCH_2CH_3)_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3CONH\overset{(-)}{C}(COOCH_2CH_3)_2$$

Đietyl axetamidomalonat

$$\xrightarrow{C_6H_5CH_2Br} CH_3CONHC(CH_2C_6H_5)(COOCH_2CH_3)_2 \xrightarrow[-CH_3COOH,\ -CO_2]{H_3O^{(+)},t^\circ} C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$$

Đietyl axetamidobenzylmalonat — Phenylalanin

BÀI TẬP

XII-1 Viết công thức cấu tạo và nêu tên theo danh pháp thay thế của các amino axit có công thức phân tử :

a) $C_4H_9O_2N$; **b)** $C_4H_7O_4N$; **c)** $C_4H_{10}O_2N_2$.

XII-2 Điểm đẳng điện là gì ? Tại sao pH_I tăng theo trình tự : axit monoaminođicacboxylic < < axit monoaminomonocacboxylic < axit điaminomonocacboxylic ?

Sắp xếp các amino axit sau đây theo trình tự tăng dần pH_I : glyxin, prolin, serin, axit glutamic, xystein, $HO_3SCH_2CH(NH_2)COOH$, axit aspactic, lysin, $H_2N[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$. Giải thích.

XII-3 L-Prolin hay axit L-piroliđin-2-cacboxylic có pK_a 1,99 và 10,60.

a) Viết công thức Fisơ và công thức phối cảnh của L-prolin ở pH_I.

b) Tính tỉ lệ dạng proton hoá và dạng trung hoà của L-prolin ở pH 2,50.

c) Tính tỉ lệ dạng deproton hoá và dạng trung hoà của L-prolin ở pH 9,70.

XII-4 **X** là một amino axit (chỉ chứa C, H, O, N) được chuyển hóa theo sơ đồ :

$$\mathbf{X} + \underset{\text{(dư)}}{CH_3OH} \xrightarrow[\text{đun nóng}]{\text{HCl bão hoà}} \mathbf{Y} \xrightarrow{\text{amoniac}} \mathbf{Z}$$

Z có tỉ khối so với không khí bằng 3,07. Đun nóng 178 mg **Z** với CuO rồi dẫn toàn bộ sản phẩm khí và hơi lần lượt qua bình H_2SO_4 đđ (thấy khối lượng tăng thêm 126 mg), bình NaOH (tăng thêm 265 mg), cuối cùng còn 22,4 ml một khí duy nhất (đktc).

Xác định công thức phân tử và công thức cấu tạo của **X**, **Y**, **Z**.

XII-5 **a)** Làm thế nào tách riêng từng chất trong hỗn hợp Gly, Lys, Cys ?

b) Làm thế nào phân biệt được bằng các hoá chất đơn giản 4 hợp chất : $H_2NCH_2COONH_4$ (**A**), $H_2NCH_2CONH_2$ (**B**), $CH_3NHCH(CH_3)COOCH_3$ (**C**), $CH_3CONHCH_2COOCH_3$ (**D**) ?

XII-6 Viết sơ đồ tổng hợp amino axit (được dùng thêm chất vô cơ) :

a) Asp từ axit sucxinic ;

b) Val từ axit isovaleric ;

c) Phe từ phenylaxetanđehit ;

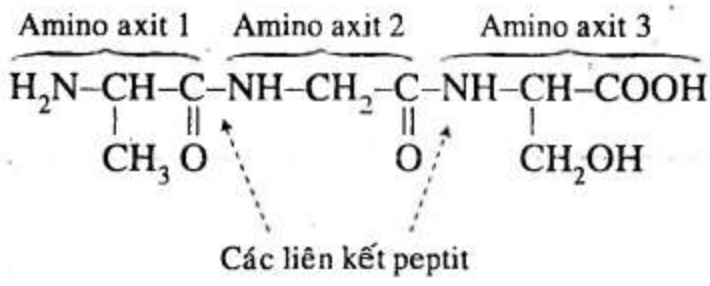
d) $CH_3CH(NH_2)^{14}COOH$ từ axetanđehit.

§XII-2 PEPTIT

I. ĐỊNH NGHĨA, ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP VÀ CẤU TRÚC

1. Định nghĩa

Peptit là những polime của α-amino axit, trong phân tử có chứa từ 2 đến 50 đơn vị amino axit nối với nhau bằng liên kết peptit. Thí dụ :



Tùy theo số lượng *n* đơn vị amino axit trong phân tử ta phân biệt : đipeptit ($n = 2$), tripeptit ($n = 3$), tetrapeptit ($n = 4$),... và polipeptit (n lớn ≤ 50).

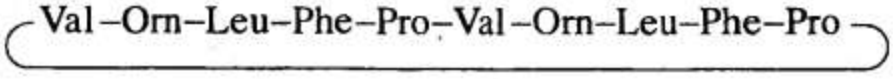
Trong phân tử peptit, đơn vị amino axit chứa nhóm α-NH_2 được gọi là *amino axit đầu N*, còn một đầu chứa nhóm α-COOH được gọi là *amino axit đầu C* (hoặc đuôi C). Khi viết công thức của peptit ở dạng cấu tạo đầy đủ và dạng kí hiệu, người ta quy ước viết đầu N bên trái, còn đầu C bên phải. Thí dụ : một tetrapeptit :

$$\underbrace{H_2N-CH(CH_3)-CO}_{\text{Amino axit đầu N}}-NH-CH_2-CO-NH-CH(CH_2OH)-CO-\underbrace{NH-CH(C_4H_9)-COOH}_{\text{Amino axit đầu C}}$$

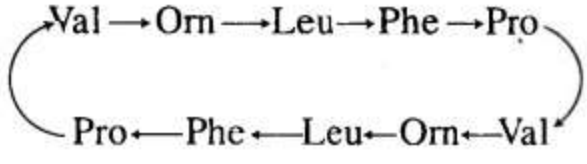
hay là Ala – Gly – Ser – Leu

(Đầu N) (Đầu C)

Những peptit có mạch phân tử khép vòng nhờ liên kết peptit giữa amino axit đầu N và amino axit đầu C được gọi là *xiclopeptit (peptit vòng)*. Thí dụ công thức của một xiclođecapeptit như sau :



hay là



2. Đồng phân và danh pháp

• Trong phân tử peptit, các đơn vị amino axit liên kết peptit với nhau có thể là đồng nhất, song thường là không đồng nhất.

Nếu tất cả *n* đơn vị amino axit trong phân tử đều không đồng nhất, số peptit đồng phân cấu tạo sẽ là giai thừa n!

n :	2	3	4	5	6	9	12	.....
n! :	2	6	24	120	720	3.628.800	479.001.600	.....

Thí dụ đipeptit chứa Gly và Ala có 2 đồng phân là Gly-Ala và Ala-Gly; tripeptit chứa Ala, Gly và Ser có 6 đồng phân.

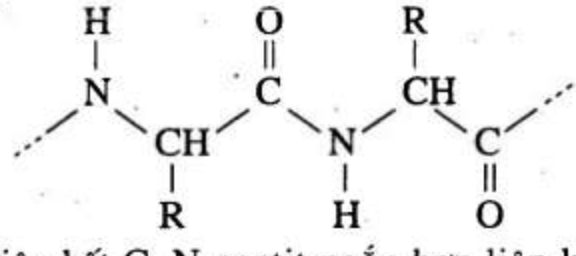
Tuy nhiên nếu trong phân tử có *i* cặp amino axit đồng nhất, số đồng phân cấu tạo sẽ nhỏ hơn *n*! tới 2^i lần, cụ thể là chỉ bằng $\frac{n!}{2^i}$. Thí dụ : tripeptit gồm Gly, Gly và Ala chỉ có $\frac{3!}{2^1}=3$ đồng phân, tetrapeptit gồm Gly, Gly, Ala và Ala chỉ có số đồng phân là $\frac{4!}{2^2}=6$.

• *Tên của các peptit* được hình thành bằng cách nêu tên các nhóm axyl của amino axit, bắt đầu từ amino axit đầu N, chỉ trừ amino axit đầu C là được giữ nguyên tên. Thí dụ :

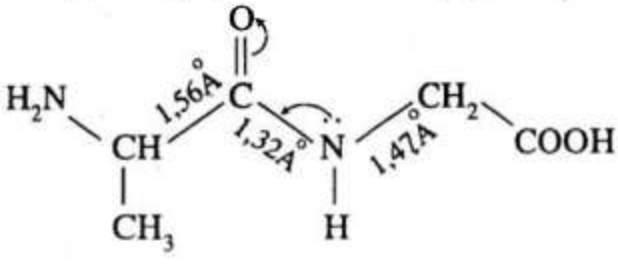
Gly–Ala	Glyxylalanin	Ala–Gly–Ser–Leu	Alanylglyxylserylleuxin
Ala–Gly	Alanylglyxin	Leu–Ser–Gly–Ala	Leuxylserylglyxylalanin

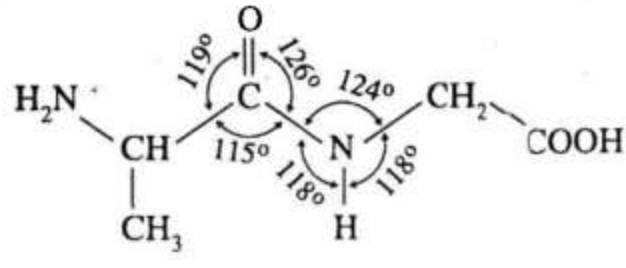
3. Cấu trúc

Phân tử peptit do các đơn vị α-amino axit kết hợp với nhau nhờ liên kết peptit trong nhóm peptit :



Do sự liên hợp *p*, *π* liên kết C–N peptit ngắn hơn liên kết C–N amin (1,32 Å ở alanylglyxin, so với 1,47Å ở metylamin) và nhóm peptit có cấu trúc phẳng, trong đó nguyên tử O và nguyên tử H ở vị trí *anti* :





Tương tự amino axit, peptit cũng tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, song để thuận tiện có thể viết công thức ở dạng phân tử không mang điện.

II.– TÍNH CHẤT

1. Tính chất vật lí

Peptit có tính chất vật lí trung gian giữa amino axit và protein, tính chất này phụ thuộc phân tử khối của peptit và bản chất của các amino axit tạo nên peptit.

Peptit có phân tử khối nhỏ là những chất rắn kết tinh thường tan tốt trong nước. Peptit có phân tử khối lớn là những chất rắn vô định hình và tạo dung dịch keo với nước.

2. Phản ứng thuỷ phân

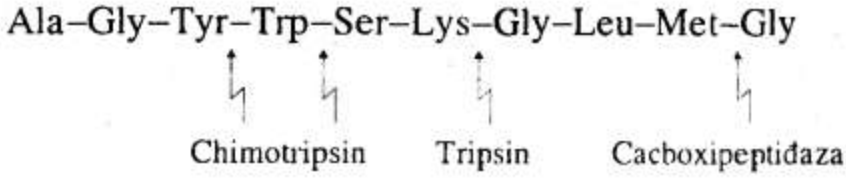
Do có liên kết peptit, các peptit có thể bị thuỷ phân hoàn toàn (tạo thành hỗn hợp các amino axit) hoặc thuỷ phân từng phần (tạo thành hỗn hợp các peptit ngắn hơn...).

Chất xúc tác để *thuỷ phân hoàn toàn* có thể là axit (cần điều kiện khắc nghiệt, thí dụ HCl 6M dư nhiều, 125°C, 24 giờ) hoặc là bazơ (nhanh hơn, song có nhiều phản ứng phụ) :

$$\cdots\text{–NHCHRCO}\dot{+}\text{NHCHR'CO}\dot{+}\text{NHCHR''CO–}\cdots + n\text{H}_2\text{O} + \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^{(+)}\text{ hoặc HO}^{(-)}}$$

$$\longrightarrow \text{H}_2\text{NCHRCOOR} + \text{H}_2\text{NCHR'COOH} + \text{H}_2\text{NCHR''COOH} + \ldots$$

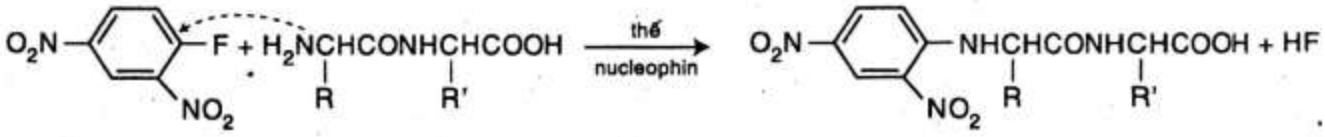
Để *thuỷ phân từng phần* cần dùng enzim, mỗi loại enzim chỉ xúc tác cho sự phân cắt một số liên kết peptit nhất định nào đó. Chẳng hạn : tripsin xúc tác cho sự thuỷ phân liên kết peptit tạo bởi nhóm cacboxyl của các α-amino axit có mạch bên R mang tính bazơ như Lys và Arg. Chimotripsin xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit tạo bởi nhóm cacboxyl của amino axit có mạch bên R chứa vòng thơm như Phe, Tyr, Trp. Cacboxipeptiđaza chỉ xúc tác làm phân cắt peptit để giải phóng amino axit đầu C. Thí dụ các hướng thuỷ phân một đecapeptit bởi các enzim khác nhau :

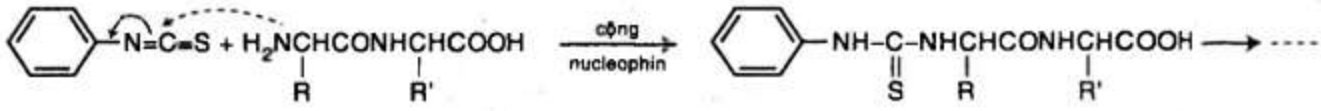


Các phản ứng thuỷ phân được dùng nhiều trong phân tích peptit.

3. Phản ứng của nhóm -NH_2

Nhờ có cặp electron *n* ở nguyên tử nitơ, nhóm -NH_2 của peptit có thể tấn công nucleophin một dẫn xuất halogen hoạt động là 1-fluoro-2,4-đinitrobenzen hoặc một hợp chất có nhóm -N=C=S là phenyl isothioxianat :





Các phản ứng trên cũng được dùng trong phân tích peptit.

4. Phản ứng màu biure

Những peptit có từ hai nhóm peptit trở lên đều có phản ứng với dung dịch $CuSO_4$ trong môi trường kiềm sinh ra phức chất có màu tím hoặc tím đỏ.

Phản ứng này dùng để định lượng peptit và protein.

III. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC

Phân tích cấu trúc của một peptit đòi hỏi phải xác định rõ : những amino axit nào có mặt trong phân tử ? lượng tương đối của một amino axit là bao nhiêu ? trình tự sắp xếp các đơn vị amino axit như thế nào ?

Để trả lời các câu hỏi trên cần thực hiện các bước sau :

1. Xác định thành phần các amino axit có trong phân tử peptit

Để xác định bản chất của các amino axit và tỉ lệ của mỗi amino axit cần thuỷ phân hoàn toàn peptit, sau đó nhận diện và chuẩn độ các amino axit sinh ra bằng các phương pháp khác nhau, chủ yếu là sắc kí. Thí dụ đối với nonapeptit bradikinin tìm thấy kết quả sau : Arg_2 Gly_1 Phe_2 Pro_3 Ser_1 ; những con số ghi ở góc dưới bên phải của kí hiệu amino axit là số mol tương đối.

Ngày nay, nhờ máy phân tích tự động thành phần amino axit có thể hoàn thành nhiệm vụ trên chỉ trong 2 giờ với một lượng peptit rất nhỏ (10^{-5} đến 10^{-7} gam).

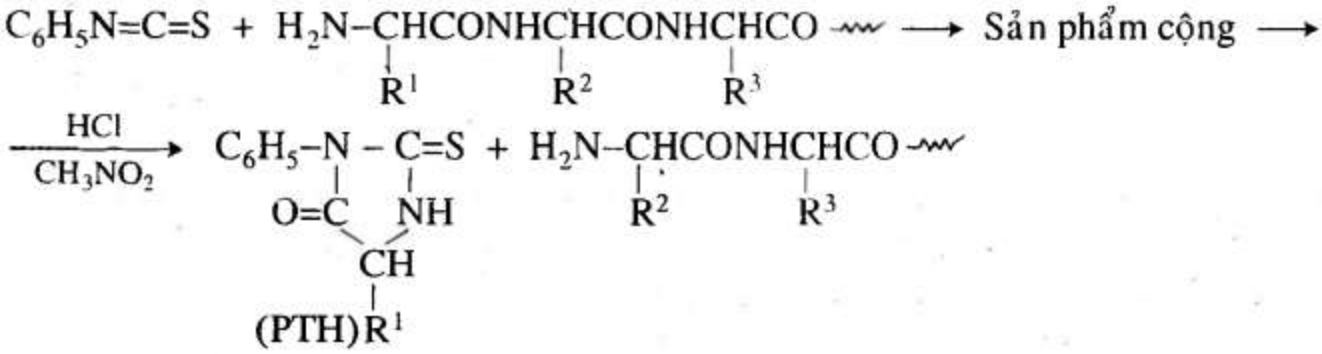
2. Xác định các amino axit ở hai đầu của phân tử peptit

a) Xác định amino axit đầu N

• *Phương pháp Sangơ (Sanger)* : Cho peptit tác dụng với 1-fluoro-2,4-đinitrobenzen sinh ra dẫn xuất 2,4-đinitrophenyl của peptit. Đem thuỷ phân dẫn xuất này sẽ

thu được hỗn hợp gồm dẫn xuất 2,4-đinitrophenyl của amino axit đầu N và các amino axit còn lại ở dạng tự do, từ đó nhận ra amino axit đầu N nhờ phương pháp sắc kí.

• *Phương pháp Etman (Edman)* : Cho peptit tác dụng với $C_6H_5N{=}C{=}S$, khi ấy xảy ra phản ứng cộng nucleophin ; đem xử lí sản phẩm cộng với HCl sẽ thu được sản phẩm gọi là phenylthiohiđantoin (PTH) từ amino axit đầu N và một peptit ngắn hơn :

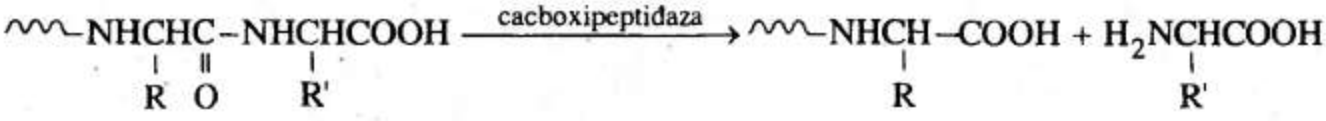


PTH được đem phân tích, từ đó suy ra amino axit đầu N.

Ngoài hai phương pháp trên, còn phương pháp enzim : dùng aminopeptiđaza sẽ giải phóng amino axit đầu N, còn lại là một peptit ngắn hơn.

b) Xác định amino axit đầu C

Phương pháp tốt nhất hiện nay nhằm xác định amino axit đầu C là dùng enzim cacboxipeptiđaza để phân cắt peptit giải phóng amino axit đầu C :



Amino axit tự do được tách ra, đem đi phân tích. Enzim còn lại có thể tiếp tục gây phản ứng.

3. Thuỷ phân từng phần mạch peptit và tổ hợp kết quả

Dùng một số enzim đặc hiệu để xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit ở những vị trí nhất định ; như tripsin (phân cắt liên kết peptit của Lys, Arg), chimotripsin (phân cắt liên kết của Phe, Tyr, Trp), pepsin (phân cắt liên kết peptit của các amino axit như với chimotripsin, ngoài ra còn Leu, Met...).

Đáng chú ý là có thể dùng hoá chất là xianogen bromua (N≡CBr) để phân cắt liên kết peptit thuộc về Met.

Sau khi đã biết được các amino axit ở hai đầu của phân tử peptit và các peptit ngắn hơn sinh ra khi phân cắt mạch peptit, ta tổ hợp các kết quả sẽ tìm ra cấu trúc của peptit được khảo sát.

Thí dụ 1. Thuỷ phân hoàn toàn 1 mol peptit **A** sinh ra 2 mol Gly, 1 mol Met, 1 mol Phe và 1 mol Ala. Dùng 1-fluoro-2,4-đinitrobenzen xác định được amino axit đầu N là Met, dùng cacboxipeptiđaza tìm thấy amino axit đầu C là Phe. Thuỷ phân từng phần **A** thu được các đipeptit Met–Gly, Gly–Ala và Gly–Gly. Xác định cấu tạo của **A**.

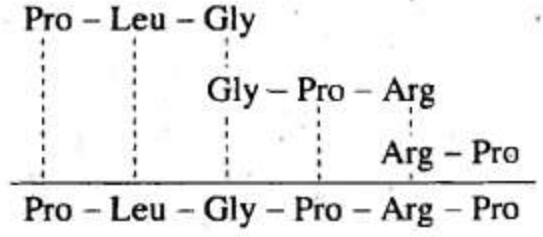
Từ các dữ kiện trên, ta suy ra **A** là một pentapeptit : Met – ? – ? – ? – Phe

Ta lại biết có sinh ra Met–Gly nên có thể viết : Met – Gly – ? – ? – Phe

Sau cùng, vì biết có sinh ra Gly–Gly và Gly–Ala nên ta biết được cấu tạo của **A** là : Met – Gly – Gly – Ala – Phe.

Thí dụ 2 : Một peptit **B** có thành phần Arg, Gly, Leu, Pro_3. Các amino axit ở đầu N và ở đầu C đều là Pro. Thuỷ phân từng phần **B** sinh ra các peptit đơn giản : Gly–Pro– Arg, Arg–Pro và Pro–Leu–Gly. Xác định cấu tạo của **B**.

Peptit đơn giản chứa amino axit đầu N là Pro–Leu–Gly ; còn peptit đơn giản chứa amino axit đầu C là Arg–Pro. Viết tổ hợp cả 3 peptit đơn giản theo trình tự nối tiếp nhau mà có những vùng chung :



Đó là cấu tạo của hexapeptit **B**.

BÀI TẬP

XII-7 Peptit là gì ? Liên kết peptit là gì ? có bao nhiêu liên kết peptit trong phân tử đecapeptit ? Viết công thức cấu tạo thu gọn và tên thu gọn của các tripeptit được hình thành từ glyxin, serin và phenylalanin.

XII-8 Cho một tetrapeptit Gly–Tyr–Ala–Ala. Viết các phương trình phản ứng :

a) Thủy phân hoàn toàn ;

b) Thủy phân từng phần ;

c) Thủy phân nhờ chimotripsin ;

d) Thủy phân nhờ cacboxipeptiđaza ;

e) Aryl hóa bằng 1-fluoro-2,4-đinitrobenzen rồi thủy phân các liên kết peptit.

XII-9 Đipeptit Ala-Asp có các pK_a 2,8 ; 4,4 và 8,6. Pentapeptit Lys-Val-His-Glu-Met có các pK_a 2,3 ; 4,9 ; 6,0 ; 9,0 và 10,5.

Dựa theo bảng XII-1, viết công thức cấu tạo cho hai peptit trên và ghi các giá trị pK_a cụ thể bên cạnh nhóm chức phù hợp.

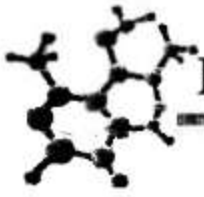
XII-10 Thuỷ phân hoàn toàn 1 mol peptit **A** thu được Gly và Ser mỗi thứ 1 mol, Arg và Phe mỗi thứ 2 mol và 3 mol Pro. Thuỷ phân không hoàn toàn **A** sinh ra Pro-Pro, Phe-Ser, Phe-Arg, Arg-Pro, Ser-Pro-Phe và Pro-Gly-Phe.

Sử lí **A** với cacboxipeptiđaza thu được peptit **B** và Arg ; nếu sử lí **A** với aminopeptiđaza thu được peptit **C** và cũng Arg.

a) Xác định cấu tạo của **A**, **B**, **C**.

b) Viết công thức Fisơ của **A**.

c) Cho biết các peptit sinh ra khi sử lí **A** với tripsin và với chimotripsin.



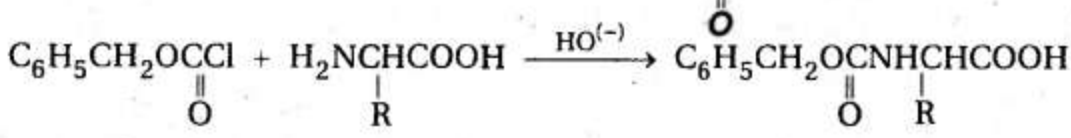
BÀI ĐỌC THÊM SỐ XIIa

TỔNG HỢP PEPTIT

Để tổng hợp một peptit có trình tự xác định các đơn vị amino axit trong phân tử cần phải bảo vệ nhóm amino hay nhóm cacboxyl khi chưa cần chúng tham gia phản ứng tạo nên liên kết peptit.

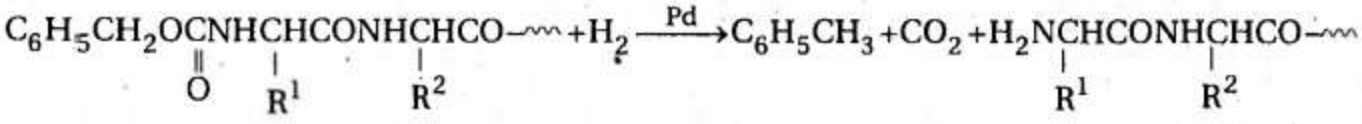
1. Bảo vệ nhóm amino

a) Bảo vệ bởi nhóm benzyloxicacbonyl $C_6H_5CH_2OC$– (kí hiệu Cbz) :

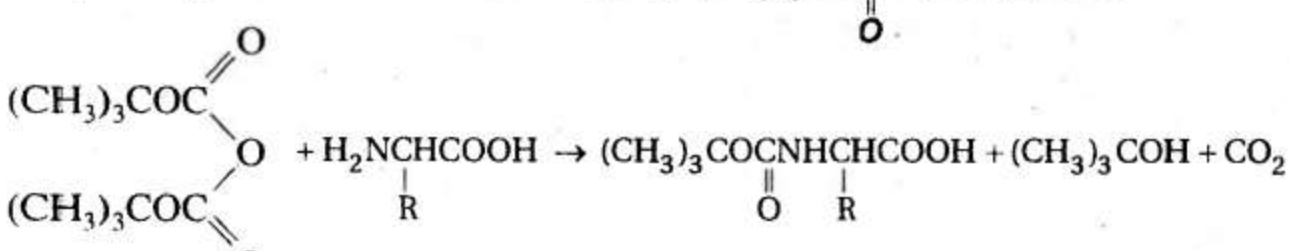


Benzyloxicacbonyl clorua (CbzCl) — Amino axit — Dẫn xuất *N*-benzyloxicacbonyl của amino axit (Cbz–amino axit)

Sau khi tổng hợp peptit, nhóm bảo vệ được loại ra nhờ phản ứng hiđro phân :

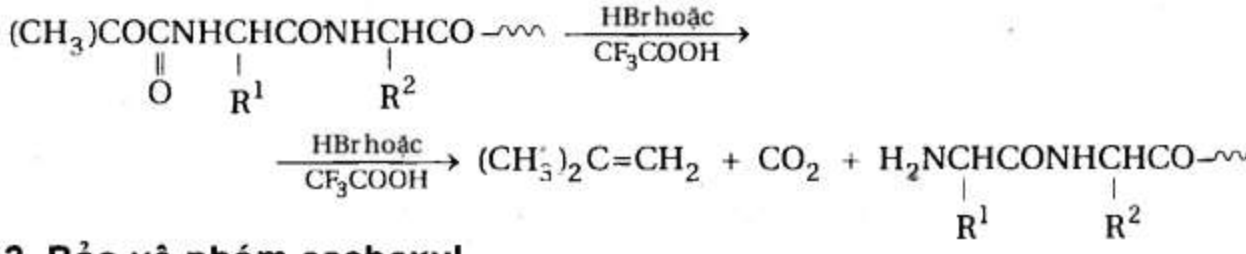


b) Bảo vệ bởi nhóm tert-butoxicacbonyl $(CH_3)_3COC$– (kí hiệu Boc).



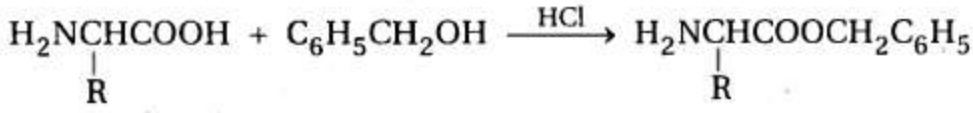
Đi-*tert*-butyl đicacbonat — Dẫn xuất *N*-*tert*-butoxicacbonyl của amino axit (Boc-amino axit)

Sau khi đã tạo ra liên kết peptit muốn loại bỏ nhóm Boc ra khỏi phân tử ta dùng HBr hoặc CF_3COOH :

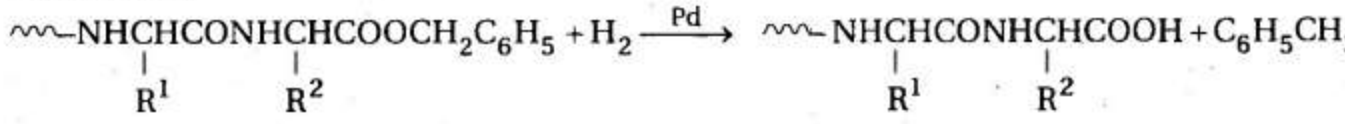


2. Bảo vệ nhóm cacboxyl

Nhóm -COOH thường được bảo vệ bằng cách chuyển thành este, nhất là este benzylic :



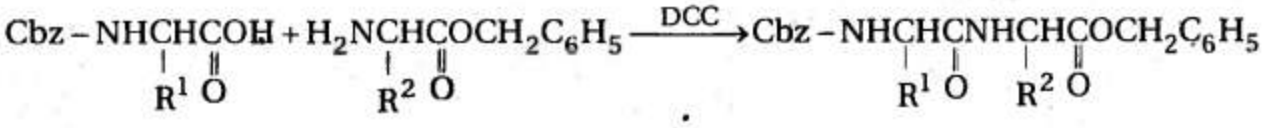
Sau khi tổng hợp được peptit, nhóm benzyloxi được loại ra bằng *phản ứng hiđro phân* :



3. Ngưng tụ các amino axit đã được bảo vệ

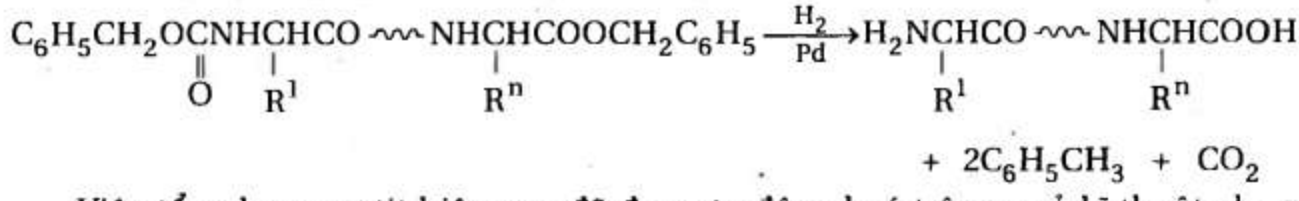
Có thể chuyển nhóm -COOH tự do thành nhóm hoạt động như -COCl, $-COOC_6H_4NO_2$,... rồi mới cho tác dụng với nhóm $-NH_2$.

Tuy nhiên người ta thường cho nhóm -COOH ngưng tụ trực tiếp với nhóm $-NH_2$ nhờ sự có mặt của chất DCC (viết tắt của *N,N'*-đixiclohexylcacbođiimit $C_6H_{11}N=C=NC_6H_{11}$) :



4. Loại bỏ các nhóm bảo vệ, giải phóng các nhóm amino và cacboxyl

Thường thường người ta dùng *phản ứng hiđro phân*. Thí dụ :



Việc tổng hợp peptit hiện nay đã được tự động hoá trên cơ sở kĩ thuật pha rắn của Merrifield. Theo kĩ thuật này, để tổng hợp nonapeptit bradikinin chỉ cần 8 ngày mà hiệu suất đạt 68%, còn để tổng hợp ribonucleaza là một protein chứa 124 đơn vị amino axit chỉ cần đến 6 tuần lễ với hiệu suất chung là 17%.

§XII-3 PROTEIN

Protein là những polime thiên nhiên được cấu tạo chủ yếu bởi các chuỗi polipeptit với tổng số đơn vị amino axit từ 50 trở lên. Protein có trong mọi cơ thể sống (động vật, thực vật), hầu hết các enzim có bản chất cấu tạo là protein.

I. PHÂN LOẠI

1. Phân loại theo thành phần hoá học

a) Protein đơn giản

Đó là những protein khi thủy phân hoàn toàn chỉ cho hỗn hợp các amino axit. Thí dụ : anbumin (có trong sữa, lòng trắng trứng, đậu Hà Lan...), globulin (có trong sữa, lòng đỏ trứng, đậu tương, máu...).

b) Protein phức tạp hay protein liên hợp

Khi thuỷ phân protein loại này, ngoài amino axit ta còn thu được thành phần *phi protein* (không chứa amino axit) gọi là *nhóm ghép* (*prothetic*). Tuỳ theo thành phần phi protein, ta phân biệt các protein phức tạp sau :

• *Nucleoprotein* : Nhóm ghép là *axit nucleic*. Thí dụ các protein như protamin, histon...

• *Cromoprotein* : Nhóm ghép là hợp chất có màu. Thí dụ với hemoglobin và mioglobin là *hem* (chứa nhân pophirin và Fe^{2+}) ; các flavoprotein chứa nhóm ghép là *riboflavin* màu vàng.

• *Lipoprotein* : Nhóm ghép là *lipit* như cholesterit, photphatit, v.v... Lipit không tan trong nước, nhưng khi đã kết hợp với protein phần kị nước của nó bị cuộn trong phần protein nên lipoprotein được vận chuyển trong nước (thí dụ trong máu).

• *Glicoprotein* : Nhóm ghép là *cacbohiđrat* bao gồm monosaccarit, đisaccarit và dẫn xuất của chúng như axit glucuronic, hexozamin...

Glicoprotein có mặt trong tất cả các mô động vật và thực vật.

• *Photphoprotein* : Nhóm ghép là axit photphoric kết hợp với protein qua nhóm OH của serin hoặc threonin.

Thí dụ casein của sữa, vitelin của lòng đỏ trứng... Photphoprotein tan được trong kiềm.

2. Phân loại theo hình dạng không gian

a) Protein hình sợi : Phân tử có dạng sợi dài và không tan trong nước. Chúng thường giữ vai trò làm vật liệu cấu trúc cho các mô động vật. Thí dụ : keratin của tóc và móng, miozin của cơ bắp, fibroin của tơ...

b) Protein hình cầu : Đó là những protein tan trong nước mà phân tử cuộn lại như những khối cầu. Thí dụ anbumin, globulin... Nhờ khả năng tan trong nước, những protein này có thể được di chuyển từ chỗ này sang chỗ khác trong cơ thể.

II. CẤU TRÚC

Hoạt tính sinh học của protein liên quan với cấu trúc của chúng.

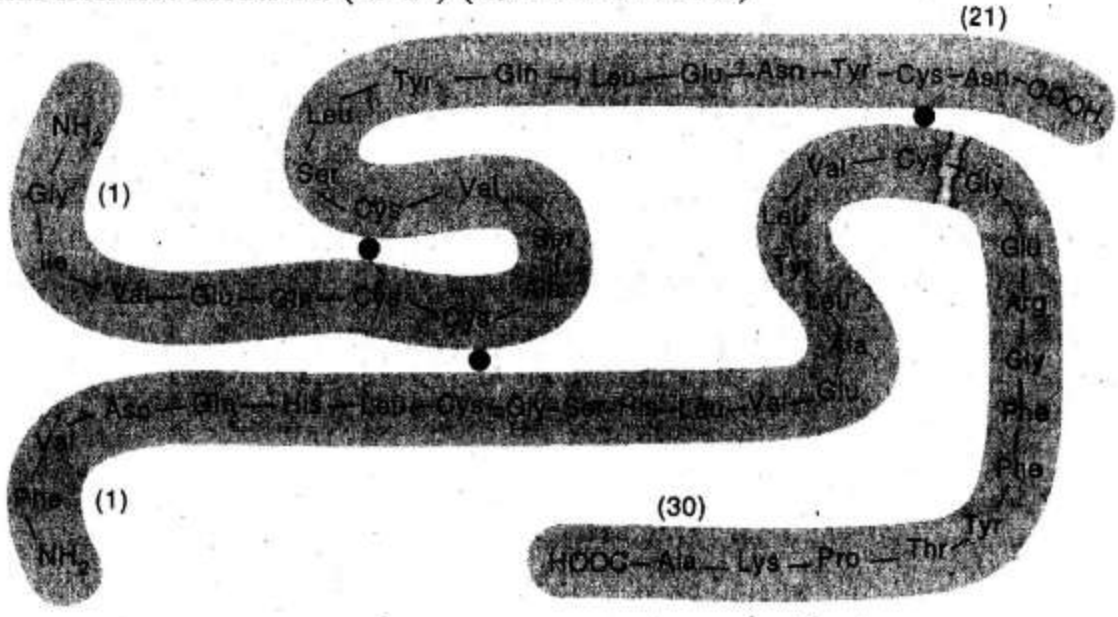
Cũng như peptit, phân tử protein được cấu tạo bởi nhiều đơn vị amino axit nối với nhau bằng liên kết peptit, nhưng phân tử protein lớn hơn, phức tạp hơn.

Người ta phân biệt bốn bậc cấu trúc của phân tử protein :

1. Cấu trúc bậc một

Cấu trúc bậc một là trình tự sắp xếp các đơn vị amino axit trong mạch polipeptit của protein. Cấu trúc này được giữ vững bằng các liên kết peptit. Hiện nay người ta đã xác định được cấu trúc bậc một của hàng trăm protein.

Thí dụ : phân tử insulin gồm hai chuỗi polipeptit (một chuỗi 21 đơn vị amino axit và một chuỗi 30 đơn vị amino axit). Hai chuỗi này nối với nhau bằng hai liên kết đisunfua (-S-S-) (xem Hình XII-2)

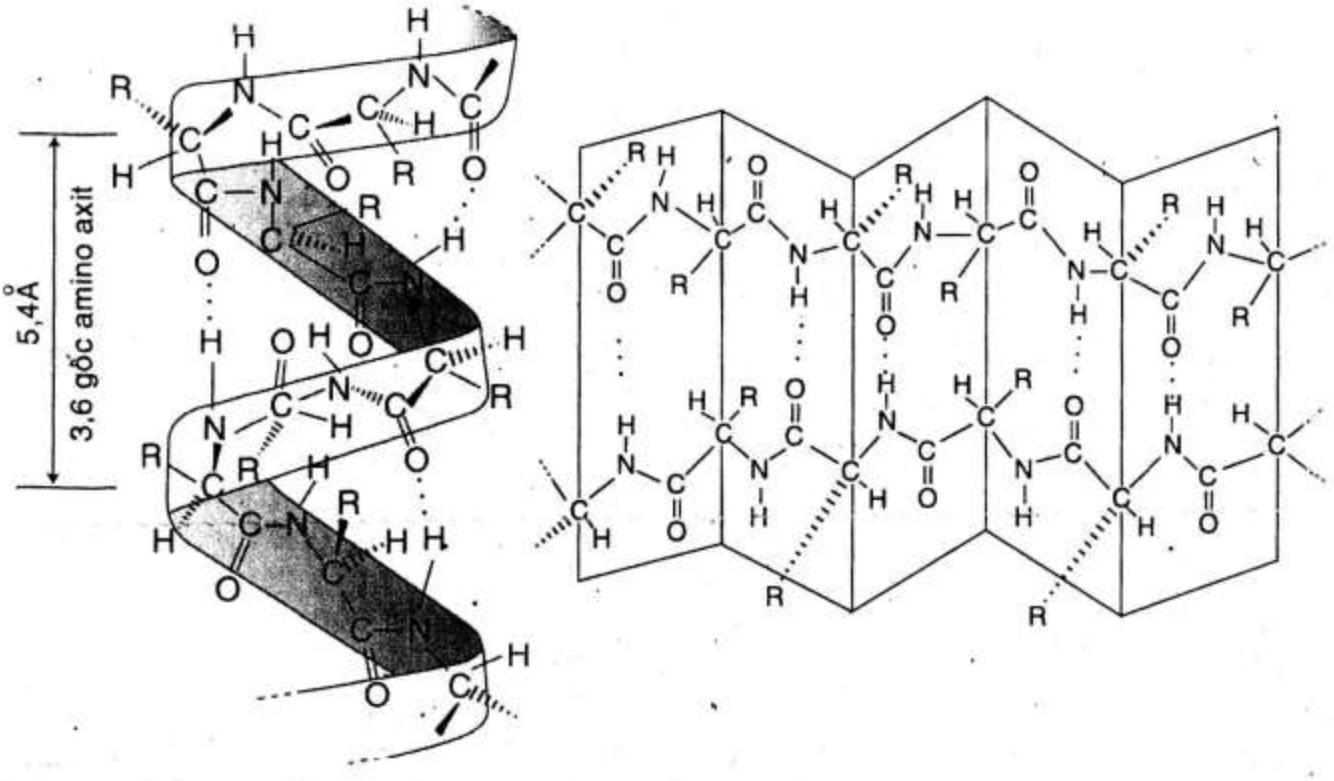


Hình XII-2 Cấu trúc bậc một của phân tử insulin.

2. Cấu trúc bậc hai

Cấu trúc bậc hai là cấu dạng của mạch polipeptit, trong đó mỗi đơn vị amino axit chiếm một vị trí không gian xác định. Cấu trúc này được duy trì bởi liên kết hiđro N–H... O =C giữa các nhóm peptit khác nhau mà ở gần nhau trong không gian.

Cấu trúc bậc hai có hai kiểu chính là *xoắn* α và *gấp* β (x. Hình XII-3).



a) Cấu trúc xoắn α b) Cấu trúc gấp β

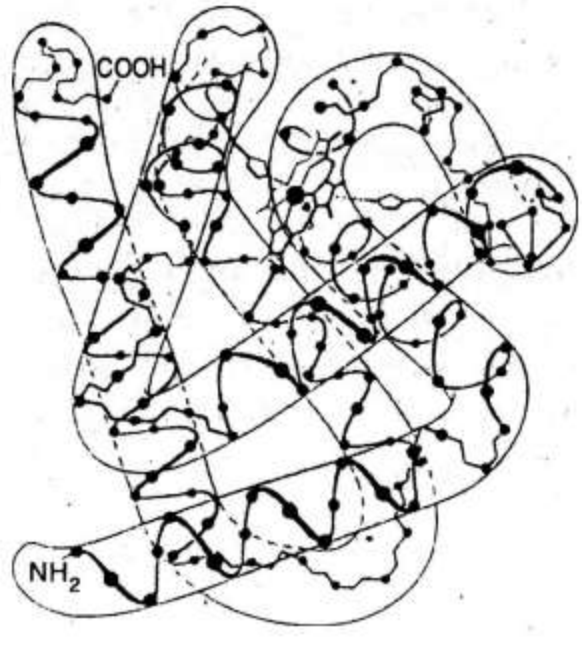
Hình XII-3 Cấu trúc bậc hai của protein.

Trong cấu trúc xoắn α, mạch polipeptit xoắn lại theo chiều kim đồng hồ hoặc chiều ngược lại, mỗi vòng xoắn có chiều cao ~ 5,4 Å và chứa ~3,6 đơn vị amino axit. Liên kết hiđro được hình thành giữa C=O của một nhóm peptit với -NH- của nhóm peptit thứ tư sau nó.

Mạch polipeptit trong cấu trúc gấp β thường duỗi ra. Liên kết hiđro được hình thành giữa nhóm peptit -CO–NH- của mạch này với nhóm peptit của mạch khác.

3. Cấu trúc bậc ba

Cấu trúc bậc ba là hình dạng thực của đại phân tử protein trong không gian ba chiều, do xoắn bậc hai và cuộn xếp theo kiểu đặc trưng cho mỗi loại protein tạo thành những khối hình cầu (x. Hình XII-4). Cấu trúc này được duy trì nhờ nhiều loại liên kết, như liên kết đisunfua, sự tạo muối giữa -COOH và $-NH_2$... và cả liên kết hiđro cùng lực hút Van de Van...



Hình XII-4 Cấu trúc bậc hai và bậc ba.

4. Cấu trúc bậc bốn

Đó là khái niệm dành cho những protein gồm hai hay nhiều polipeptit hình cầu kết hợp với nhau bằng nhiều liên kết và tương tác xảy ra trên bề mặt các khối cầu (x. Hình XII-5).

a) Cấu trúc bậc ba b) Cấu trúc bậc bốn

Hình XII-5 Các cấu trúc bậc ba và bậc bốn.

Như vậy về mặt cấu trúc, protein gồm những chuỗi peptit với trình tự nhất định của các đơn vị amino axit (cấu trúc bậc một), các chuỗi đó xoắn lại như lò xo thành hình ống hoặc gấp thành lớp (cấu trúc bậc hai), các ống cuốn lại thành dạng khối cầu (cấu trúc bậc ba), một số cuộn hình khối cầu đó kết hợp với nhau thành những tổ hợp nhất định (cấu trúc bậc bốn).

III. TÍNH CHẤT

1. Tính chất vật lí

a) Dạng bề ngoài : Protein thường là những chất rắn ở dạng bột vô định hình. Tuy vậy, có một số protein ở trạng thái tinh thể, thí dụ : lactanbumin, ureaza, lisozim,... các protein đều bị phân huỷ trước khi nóng chảy.

b) Tính tan

Tính tan của protein rất khác nhau, nó phụ thuộc cấu trúc protein, bản chất dung môi và điều kiện hòa tan. Có những protein tan được trong nước tạo thành *dung dịch keo* (thí dụ anbumin của lòng trắng trứng). Một số protein chỉ tan trong các dung dịch muối loãng. Lại có những protein hoàn toàn không tan trong các loại dung môi (thí dụ keratin).

c) Tính chất của dung dịch keo protein

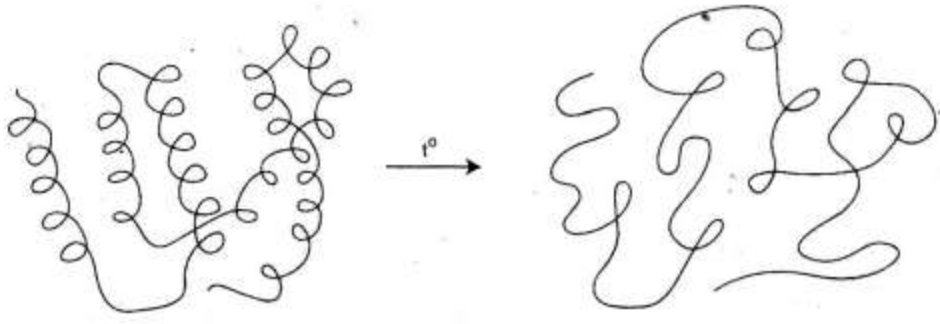
Trong dung dịch keo nhờ có các nhóm phân cực (-COOH, $-NH_2$ ...) trên bề mặt phân tử protein, nên những phân tử này hấp phụ các phân tử nước tạo thành màng nước rất mỏng bao quanh, gọi là lớp vỏ hiđrat. Những yếu tố làm mất lớp vỏ hiđrat hoặc làm trung hòa điện của phân tử protein sẽ làm cho các phân tử

protein kết tụ lại với nhau và tách ra khỏi dung dịch ; đó là *sự kết tủa protein*. Ta phân biệt hai trường hợp :

• *Kết tủa thuận nghịch* : sau khi protein bị kết tủa, nếu loại bỏ các yếu tố gây kết tủa, protein lại có thể tạo thành dung dịch keo bền. Đó là sự kết tủa thuận nghịch. Thí dụ khi cho $(NH_4)_2SO_4$ vào dung dịch protein, thu được kết tủa ; nếu loại bỏ $(NH_4)_2SO_4$ và cho thêm nước, protein lại cho dung dịch keo.

• *Kết tủa bất thuận nghịch* : trong trường hợp này, sau khi đã loại bỏ các yếu tố gây kết tủa, protein không tan lại vào dung dịch được nữa. Thí dụ trường hợp làm kết tủa bằng các ion kim loại nặng như Pb^{2+}, Hg^{2+}, hoặc khi đun nóng protein.

Khi bị kết tủa bất thuận nghịch, protein bị mất đi những tính chất ban đầu (tính tan, hoạt tính sinh học, v.v...). Đó là *sự biến tính protein*. Phân tử protein đã bị biến tính không còn cuộn chặt như trước mà thường duỗi ra :



Trạng thái đầu Trạng thái biến tính

2. Tính chất hoá học

a) Tính chất lưỡng tính

Tương tự amino axit, protein có tính điện li lưỡng tính vì trong phân tử còn có nhiều nhóm -COOH và $-NH_2$ tự do. Tùy theo pH của môi trường, điện tích của phân tử protein có thay đổi. Khi tổng điện tích của protein bằng không, phân tử protein không di chuyển trong điện trường, thì pH được gọi là điểm đẳng điện kí hiệu bằng pH_I. Giá trị pH_I của một số protein như sau : anbumin trứng 4,6 ; cazein 4,7 ; globulin sữa 5,2...

b) Phản ứng thủy phân

Khi đun nóng protein với dung dịch axit hoặc kiềm, hoặc nhờ tác dụng xúc tác của các enzim, các liên kết peptit bị đứt ra (tương tự trường hợp các peptit) ; kết quả là phân tử protein bị đứt ra thành các chuỗi polipeptit và cuối cùng thành hỗn hợp amino axit :

$$\text{Protein} \xrightarrow[xt]{H_2O} \text{Polipeptit} \xrightarrow[xt]{H_2O} \text{Amino axit}$$

c) Phản ứng màu

Tương tự peptit và amino axit, protein tham gia một số phản ứng màu :

• *Phản ứng biure :* Cho protein tác dụng với $CuSO_4$ và dung dịch kiềm sẽ thấy xuất hiện màu xanh tím do sự tạo thành phức chất của đồng(II) với hai nhóm peptit.

• *Phản ứng xantoproteic :* Cho HNO_3 đđ vào protein sẽ xuất hiện màu vàng chủ yếu do phản ứng nitro hóa vòng benzen ở các gốc amino axit Phe, Tyr...

BÀI TẬP

XII-11 Hãy phân biệt bốn bậc cấu trúc khác nhau của protein.

XII-12 Xác định phân tử khối gần đúng của protein :

a) Chứa 0,4% Fe ; mỗi phân tử chỉ chứa một nguyên tử Fe ;

b) Chứa 0,32% lưu huỳnh ; mỗi phân tử chỉ chứa một nguyên tử S.

XII-13 Khi thủy phân 500 mg một protein, chỉ thu được các amino axit sau đây :

$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ ..... 44 mg $HOCH_2CH(NH_2)COOH$ ..... 105 mg

$CH_3CH(NH_2)COOH$ ..... 178mg $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$ ..... 131 mg

$HSCH_2CH(NH_2)COOH$ ..... 48 mg $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$ ..... 47 mg

$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ 44mg

Tính tỉ số mol các amino axit đó trong phân tử. Nếu phân tử khối của protein là 50000 u (đvC), thì số mắt xích của mỗi amino axit trong phân tử protein là bao nhiêu ?

XII-14 Trong bốn ống nghiệm không nhãn chứa riêng biệt từng dung dịch sau : lòng trắng trứng, tinh bột, glixerol, glucozơ.

Trình bày phương pháp hóa học nhận biết từng dung dịch.

XII-15 Thủy phân hoàn toàn 200 gam một hỗn hợp gồm tơ tằm và lông cừu thu được 31,7 gam glyxin.

Tính thành phần % về khối lượng của hỗn hợp, biết rằng thành phần % về khối lượng của glyxin trong tơ tằm và lông cừu lần lượt là 43,6% và 6,6%.

XII-16 Giải thích các hiện tượng sau :

a) Sữa tươi để lâu trong không khí bị vón lại tạo thành kết tủa ;

b) Khi bị ngộ độc bởi chì trong thức ăn, người ta khuyên nên uống ngay nhiều sữa ;

c) Trong sản xuất đường thủ công, khi thắng nước đường đôi khi người ta cho thêm lòng trắng trứng vào và đun lên.

XII-17 Bằng phương pháp thực nghiệm đơn giản hãy phân biệt :

a) Len và sợi bông ; **b)** Tơ tằm và tơ visco ; **c)** Da thật và da giả (làm bằng PVC).

BÀI ĐỌC THÊM SỐ XIIb

VITAMIN - ENZIM - HORMON

VITAMIN

1. Định nghĩa, danh pháp, phân loại

Vitamin là những chất hữu cơ có bản chất hóa học khác nhau mà chỉ cần một lượng nhỏ trong thức ăn của người và động vật bậc cao cũng có tác dụng rất lớn đảm bảo sự sinh trưởng và phát triển bình thường của cơ thể.

Khi thiếu vitamin thường xuất hiện những bệnh đặc trưng gọi là *bệnh thiếu vitamin.*

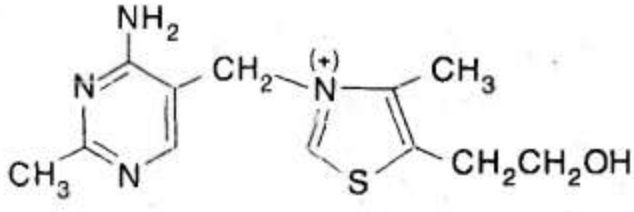
Vitamin thường được tổng hợp ở thực vật và vi sinh vật, đặc biệt ở nấm men. Một số vitamin được tổng hợp trong phòng thí nghiệm và công nghiệp.

Có nhiều cách gọi tên vitamin : theo chữ cái (A, B, C...), theo tác dụng sinh lí (antiscobut, antinevrit...) và theo cấu tạo hóa học (axit ascobic, thiamin...).

Người ta thường chia vitamin thành hai nhóm lớn : các vitamin tan trong nước (B_1, B_2, B_6, B_{12}, C, PP, v.v...) và các vitamin tan trong chất béo (A, D, E, K...).

2. Một số vitamin tan trong nước

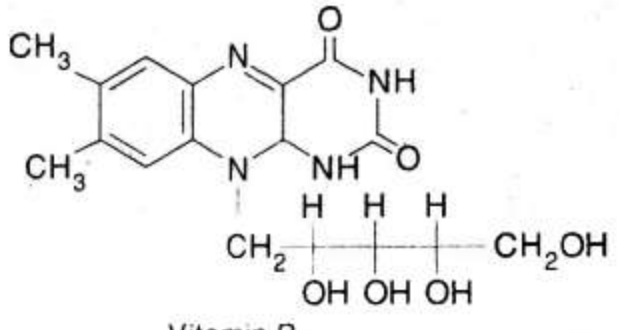
a) Vitamin B_1 hay thiamin : có nhiều trong cám gạo, nấm men, gan, tim, v.v...



Vitamin B_1

Vitamin B_1 cần cho sự chuyển hóa cacbohiđrat, nếu thiếu sẽ dẫn tới sự rối loạn hoạt động tim và quá trình trao đổi nước (gây nên bệnh phù).

b) Vitamin B_2 hay riboflavin : có nhiều trong nấm men, đậu, thịt, sữa, gan, lòng đỏ trứng...



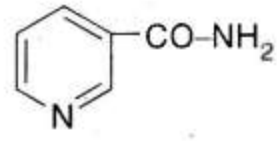
Vitamin B_2

Thiếu vitamin B_2 sẽ ảnh hưởng đến quá trình oxi hóa – khử, làm giảm sự sinh trưởng và phát triển của cơ thể và gây lở loét miệng, lưỡi, da, v.v...

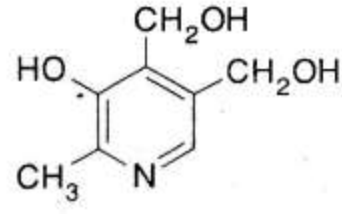
c) Vitamin PP hay nicotinamit : có nhiều trong thịt bò, gan, tim, thận, trứng, đậu... Nó là thành phần cấu tạo của một số coenzim oxi hóa-khử. Thiếu vitamin PP sẽ gây bệnh pellagra.

d) Vitamin B_6 hay piridoxin cũng là một dẫn xuất của piriđin, có nhiều trong nấm men bia, cám, đậu, thịt, cá. Nếu thiếu B_6 sẽ mắc một số bệnh thần kinh, sụt cân, rụng tóc, v.v...

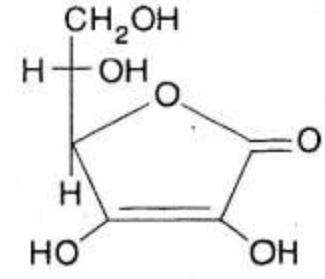
e) Vitamin C hay axit ascobic : có nhiều trong rau quả tươi, đặc biệt trong cam, chanh... Vitamin C tham gia vào nhiều quá trình quan trọng của cơ thể sống. Thiếu vitamin C sẽ gây bệnh scobut (xuất huyết ở lợi, dưới da..).



Vitamin PP



Vitamin B_6



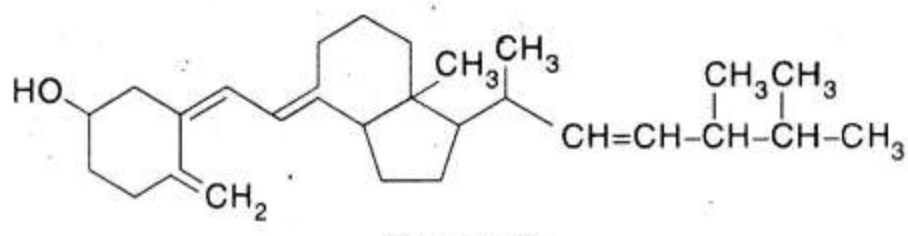
Vitamin C

g) Vitamin B_{12} hay xianocobanamin : có công thức cấu tạo phức tạp (song đã tổng hợp được từ 1960). Cơ thể thiếu vitamin B_{12} sẽ bị bệnh thiếu máu.

3. Một số vitamin tan trong chất béo

a) Vitamin A hay retinol (x. Bài đọc thêm số VIIIb) có nhiều trong dầu cá, lòng đỏ trứng... Thực vật (cà rốt, bí đỏ, đu đủ, rau ngót...) có chứa provitamin A là caroten. Khi thiếu vitamin A, niêm mạc bị thoái hóa, giác mạc bị hư hại, mắt bị bệnh quáng gà, thậm chí có thể bị mù.

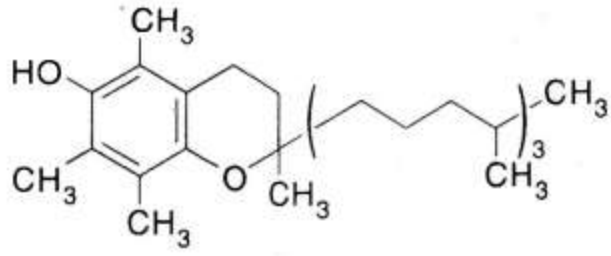
b) Vitamin D_2 hay canxiferol : có nhiều trong dầu gan cá thu, sữa, lòng đỏ trứng v.v... Ngoài vitamin D_2 còn có D_3, D_1, D_4, D_5. Thiếu vitamin D (nhất là D_2 và D_3) trẻ em mắc bệnh còi xương.



Vitamin D_2

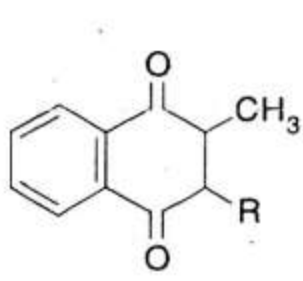
c) Vitamin E hay tocopherol : có trong mầm lúa, rau xanh. Tocopherol có nhiều dạng (α, β, γ...) khác nhau về số lượng và vị trí nhóm $-CH_3$ trong vòng benzen.

Tocopherol là vitamin của sự sinh sản.



α-Tocopherol

d) Vitamin K bao gồm vitamin K_1 (hay philoquinon) ***và vitamin K_2*** (hay menaquinon) : có trong củ linh lăng, bắp cải, rau má, cà chua, thịt bò, sữa, v.v...



Vitamin K_1 R : $-CH_2CH=C(CH_3)CH_2-(CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2)_3H$

Vitamin K_2 R : $-(CH_2CH=C(CH_3)CH_2)_nH$ n = 6,7,8,9

Vitamin K cần thiết cho quá trình sinh tổng hợp protrombin một yếu tố cần cho quá trình đông máu.

ENZIM

1. Định nghĩa, danh pháp, phân loại

Enzim là những chất, hầu hết có bản chất protein có khả năng xúc tác đặc hiệu cho các quá trình hóa học. Đó là những *chất xúc tác sinh học.*

Enzim có trong mọi tế bào sống. Đến nay người ta đã biết hơn 3500 enzim, trong số đó có những enzim đã được kết tinh.

Tên gọi có hệ thống của enzim xuất phát từ tên của phản ứng mà enzim làm xúc tác, hoặc tên của cơ chất (chất chịu tác dụng xúc tác của enzim) hoặc tổ hợp cả hai tên đó và trong mọi trường hợp đều có thêm đuôi *-aza*. Thí dụ : amilaza là enzim tác dụng lên amylum (tinh bột), proteinaza tác dụng lên protein, ureaza tác dụng lên urê, oxiđo–ređuctaza xúc tác cho quá trình oxi hóa-khử, hiđrolaza xúc tác cho phản ứng thủy phân, peptit–hiđrolaza thủy phân liên kết peptit, tyrosin–đecacboxylaza xúc tác cho phản ứng đecacboxyl hóa tyrosin...

Ngoài tên gọi có hệ thống, người ta còn dùng một số tên cũ như pepsin, tripsin, v.v...

Dựa theo loại phản ứng mà enzim có tác dụng đặc hiệu, người ta phân chia enzim thành sáu loại :

a) *Hiđrolaza* xúc tác cho các phản ứng thủy phân. Thí dụ : amilaza (thủy phân tinh bột), lipaza (thủy phân triglixerit), photphoesteraza (thủy phân este của axit photphoric), v.v...

b) *Oxiđo-ređuctaza* xúc tác cho các phản ứng oxi hóa-khử.

Thí dụ : đehiđrogenaza (ancolđehiđrogenaza, glutamat đehiđrogenaza...) oxiđaza, oxigenaza (xúc tác cho sự kết hợp O_2), peroxiđaza, v.v...

c) Transferaza thực hiện sự chuyển dịch các nhóm khác nhau. Tên của các enzim này thường có tiếp đầu ngữ nói lên nhóm được chuyển dịch. Thí dụ : metyltransferaza, glucozyltransferaza, axyltransferaza, aminotransferaza, v.v...

d) Liaza xúc tác cho phản ứng tách, như tách CO_2 của axit piruvic (piruvat đecacboxylaza), tách H_2O của axit malic, tách NH_3 của axit aspactic tạo thành axit fumaric, v.v...

e) Isomeraza thực hiện sự đồng phân hóa, thí dụ giữa D-glucozơ 6-photphat và fructozơ 6-photphat.

g) Ligaza như *sintetaza, cacboxylaza* xúc tác cho phản ứng tổng hợp nhờ năng lượng của ATP. Thí dụ piruvat cacboxylaza xúc tác cho phản ứng cacboxyl hóa axit piruvic thành axit oxaloaxetic.

2. Tác dụng xúc tác của enzim

Nhờ có enzim mà ở nhiệt độ và áp suất trong cơ thể sống có thể xảy ra vô vàn phản ứng hóa học. Rất nhiều quá trình như vậy chưa thể thực hiện được bằng con đường hóa học thuần túy không có enzim tham gia ; một số quá trình khác chỉ có thể xảy ra trong những điều kiện khắc nghiệt.

Tác dụng xúc tác của enzim là ở chỗ tạo thành phức chất giữa enzim (kí hiệu E) và cơ chất hay là chất phản ứng (kí hiệu S), sau đó phức chất này chuyển hóa ngay thành sản phẩm (P) :

S	+	E	→	SE	→	P	+	E
Cơ chất		Enzim		Phức chất		Sản phẩm		Enzim

Nhờ có sự tạo thành phức chất SE, năng lượng hoạt hóa E_a giảm đi nhiều, ngay cả so với khi dùng chất xúc tác hóa học(*), do đó *tốc độ phản ứng rất lớn*. Phức chất SE được hình thành nhờ nhiều loại tương tác khác nhau, như : sự hút nhau giữa các nhóm tích điện, sự tạo thành liên kết hiđro, tương tác giữa các nhóm phân cực, v.v...

Tốc độ của phản ứng do enzim xúc tác phụ thuộc nhiều yếu tố như : nồng độ enzim, bản chất và nồng độ của cơ chất, nhiệt độ(**), pH của môi trường, chất hoạt hóa, chất ức chế, v.v...

Hoạt động xúc tác của enzim có *tính đặc hiệu rất cao* : mỗi enzim chỉ có khả năng xúc tác cho sự chuyển hóa của một chất nhất định (thí dụ ureaza chỉ thủy

---

*) Thí dụ E_a của phản ứng phân huỷ H_2O_2 thành H_2O và O_2 khi không có chất xúc tác là 75,6 kJ/mol, khi có Pt xúc tác : 49,1 kJ/mol còn khi có enzim catalaza : 23,1 kJ/mol.

**) Tốc độ phản ứng chỉ tăng theo nhiệt độ trong một giới hạn mà ở đó enzim không bị biến tính.

phân ure) hoặc một nhóm chất nhất định (thí dụ lipaza chỉ thủy phân lipit), hoặc chỉ một loại phản ứng nhất định (thí dụ α-glucoziđaza chỉ thủy phân liên kết α-glicozit)... Hoạt động của đa số enzim có *tính đặc hiệu lập thể*, nghĩa là chỉ tác động vào một dạng đồng phân không gian nào đó, thí dụ lactat đehiđrogenaza chỉ đehiđro hóa axit L-lactic, mà không có hiệu lực đối với axit D-lactic.

3. Khái niệm về coenzim

Hầu như tất cả các enzim là những protein hình cầu. Ngoài phần protein (gọi là apoenzim) phần lớn enzim chứa những phần nhỏ phi protein (còn gọi là cofacto) ; đó là những *coenzim*. Coenzim có thể là những ion vô cơ như Zn^{2+}, Mg^{2+},... hoặc là những phân tử nhỏ hữu cơ mà đa số là các vitamin, Mỗi vitamin đi với một loại enzim nhất định. Chẳng hạn : vitamin E đi với hyđrolaza, các vitamin B1 và B2 đi với ređuctaza, v.v...

HORMON

1. Khái niệm chung về hormon

Hormon là những hợp chất hữu cơ được tạo thành với lượng rất nhỏ trong cơ thể có tác dụng như những tín hiệu của tế bào trong toàn bộ cơ thể. Ở người và động vật bậc cao, hormon do các tuyến nội tiết sinh ra, thâm nhập trực tiếp vào máu, nhờ vậy được đưa tới các mô. Ở thực vật hormon có thể được vận chuyển trong mô dẫn.

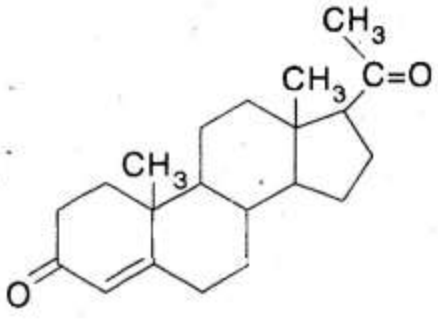
Hormon có tác dụng điều hòa các quá trình sinh hóa trong cơ thể chứ không tham gia trực tiếp vào các phản ứng.

2. Hormon động vật

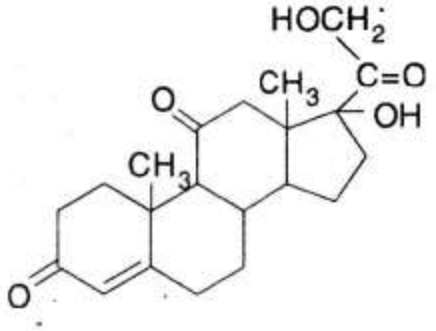
Dựa theo cấu tạo hóa học, có thể chia hormon thành ba nhóm :

a) Hormon steroit : Đó là một số dẫn xuất của cholesterol, mà tiêu biểu là các hormon sau :

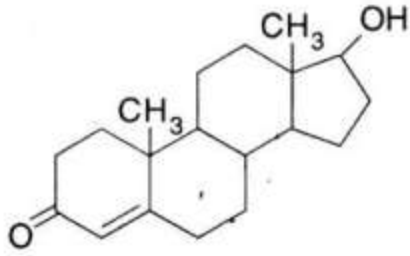
- Progesteron, ở vỏ thượng thận, có tác dụng dưỡng thai...
- Cortison, ở vỏ thượng thận, kích thích tổng hợp glicogen, chống viêm...
- Testosteron, trong tinh hoàn, cần cho sự phát triển giới tính đực.
- Estron, ở buồng trứng, cần cho sự phát triển giới tính cái...



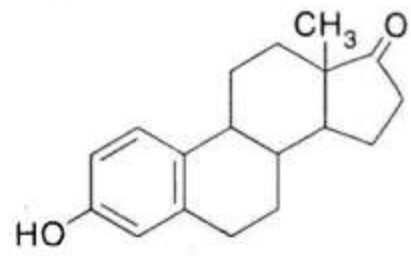
Progesteron



Cortison



Testosteron



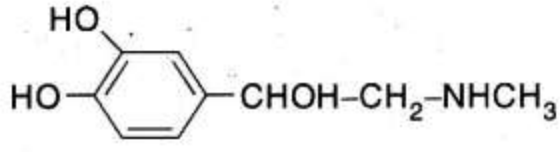
Estron

b) Hormon peptit và hormon dẫn xuất của amin : Loại này có nhiều, ta có thể nêu làm thí dụ các hormon sau :

– Insulin, trong tụy, có tác dụng hạ đường huyết.

– Glucacon, một polipeptit gồm 29 gốc amino axit, trong tụy, có tác dụng tăng đường huyết.

– Ađrenalin, một dẫn xuất của aminoetanol, có trong tuyến thượng thận, có tác dụng tăng huyết áp :



Ađrenalin

3. Hormon thực vật (phitohormon)

Về mặt cấu tạo hóa học, hormon thực vật được chia thành các nhóm sau :

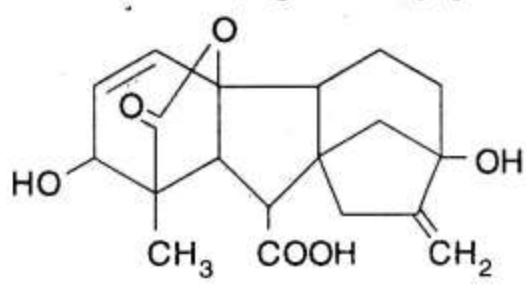
a) *Dẫn xuất của inđole,* mà tiêu biểu là axit β-inđolylaxetic, có tác dụng kích thích tăng trưởng chiều dài tế bào, sự phân chia tế bào...

b) *Giberelin,* nhóm hợp chất có cấu trúc tetratecpen, mà tiêu biểu là axit giberelic, có tác dụng điều hòa và kích thích sinh trưởng thực vật.

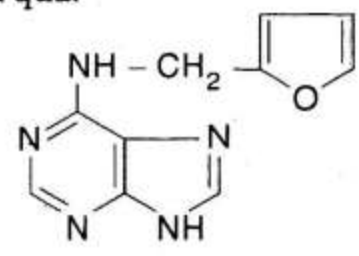
c) *Xitokinin* – nhóm dẫn xuất của ađenin, điển hình là kinetin có tác dụng kích thích sự sinh trưởng tế bào lá, sự sinh trưởng chồi chính...

d) *Axit abxixic,* một dẫn xuất của tritecpen là chất kìm hãm sinh trưởng, có tác dụng gây rụng lá, rụng quả.

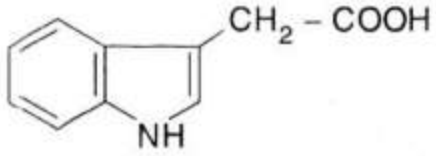
e) *Etilen,* có tác dụng thúc đẩy quá trình chín của quả.



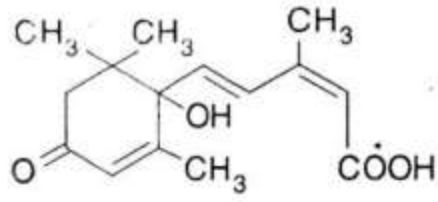
Axit giberelic



Kinetin



Axit β-indolylaxetic



Axit abxixic

§XII-4 AXIT NUCLEIC

Axit nucleic là những polime sinh học do nhiều đơn vị nucleotit kết hợp với nhau bằng *liên kết photpho đieste* nên còn được gọi là **polinucleotit**. Chúng thường liên kết với phần protein tạo nên các nucleoprotein.

Dựa theo cấu trúc, ta phân biệt hai loại axit nucleic :

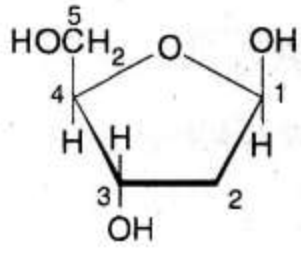
- *Axit đeoxiribonucleic (ADN)* có chủ yếu trong nhân tế bào.
- *Axit ribonucleic (ARN)* có chủ yếu trong bào tương.

I. THÀNH PHẦN CẤU TẠO

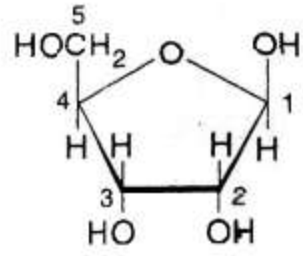
Axit nucleic do các đơn vị nucleotit tạo nên, mỗi nucleotit lại là este của nucleozit với axit photphoric, còn nucleozit là glicozit của pentozơ với bazơ dị vòng. Như vậy sản phẩm thuỷ phân hoàn toàn axit nucleic là axit photphoric, pentozơ và bazơ dị vòng.

1. Axit orthophotphoric H_3PO_4 là thành phần cấu tạo chung cho các axit nucleic. Việc xác định hàm lượng photpho giúp cho việc phân tích axit nucleic.

2. Pentozơ trong axit nucleic là 2-đeoxi-β-D-ribofuranozơ (trong ADN) và β-D-ribofuranozơ (trong ARN) :



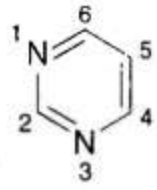
2-Đeoxi-β-D-ribofuranozơ



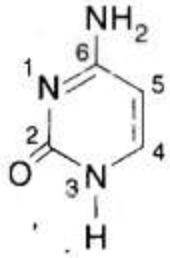
β-D-Ribofuranozơ

Khi các pentozơ trên có mặt trong nucleozit và nucleotit các nguyên tử cacbon được đánh số 1', 2', 3', 4', 5', để tránh nhầm lẫn với cách đánh số của bazơ dị vòng.

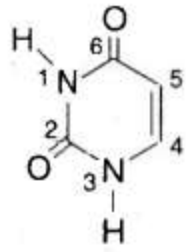
3. Bazơ dị vòng có trong axit nucleic đều là các dẫn xuất của *pirimiđin* và của *purin* :



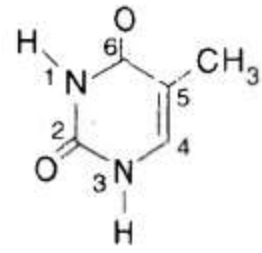
Pirimiđin



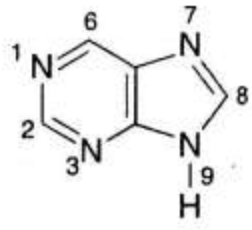
Xitozin (C)



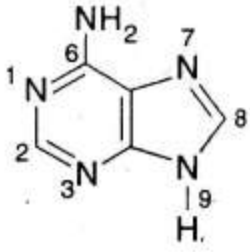
Uraxin (U)



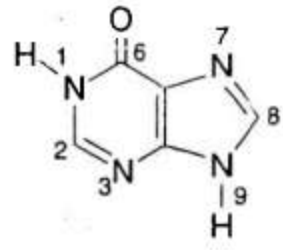
Thimin (T)



Purin



Ađenin (A)



Guanin (G)

Trong ADN có 4 bazơ dị vòng là A, G, C và T ; còn trong ARN có 4 bazơ dị vòng là A, G, C và U.

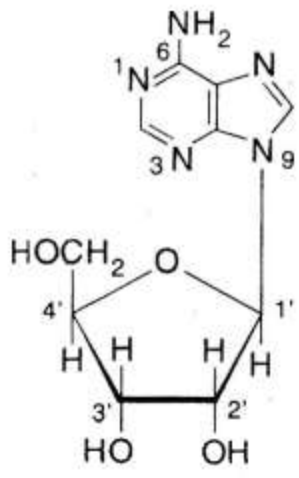
Quá trình thuỷ phân axit nucleic được mô tả bằng sơ đồ sau :

Axit nucleic
↓ H_2O
Nucleotit
(Bazơ dị vòng - Pentozơ - Photphat)
↓ H_2O
Nucleozit + Ion photphat
(Bazơ dị vòng - Pentozơ)
↓ H_2O
Bazơ dị vòng + Pentozơ + Ion photphat

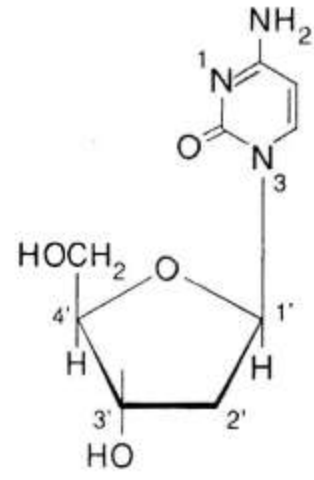
II. CẤU TRÚC CỦA CÁC SẢN PHẨM THUỶ PHÂN KHÔNG HOÀN TOÀN

1. Nucleozit

Các nucleozit được tạo thành từ pentozơ và bazơ dị vòng nhờ liên kết *N*-β-glicozit giữa nguyên tử C_1 của pentozơ và nguyên tử N_3 của nhân pirimiđin hoặc N_9 của nhân purin. Thí dụ hai nucleozit là ađenozin (trong ARN) và 2'-đeoxitiđin (trong ADN).



Adenozin



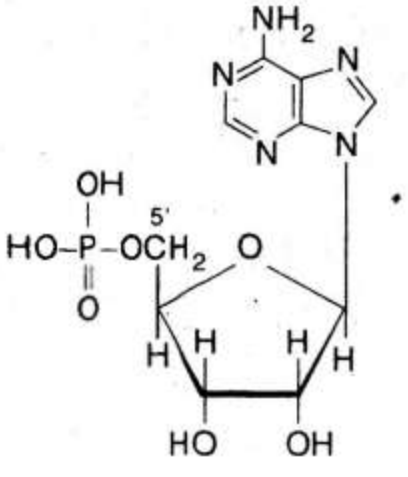
2'-Đeoxixitiđin

Tên của các nucleozit với bazơ dị vòng là nhân purin đều tận cùng bằng *-ozin*, như : adenozin, đeoxiadenozin, guanozin, đeoxiguanozin. Trong khi đó, tên của các nucleozit với bazơ dị vòng là nhân pirimiđin thì đều tận cùng bằng *-iđin*, như xitiđin, đeoxixitiđin, thimiđin, đeoxithimiđin, uriđin, đeoxiuriđin.

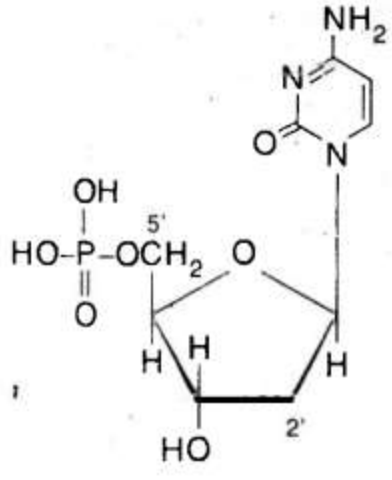
2. Nucleotit

Nucleotit hay còn gọi là nucleozit monophotphat vì là este photphoric của nucleozit : Liên kết este được hình thành giữa H_3PO_4 và nhóm OH ở C_5 (đôi khi C_3) của pentozơ.

Tên của các nhóm nucleotit là tổ hợp : tên của nucleozit và "5'-photphat" hoặc "5'-monophotphat". Thí dụ :

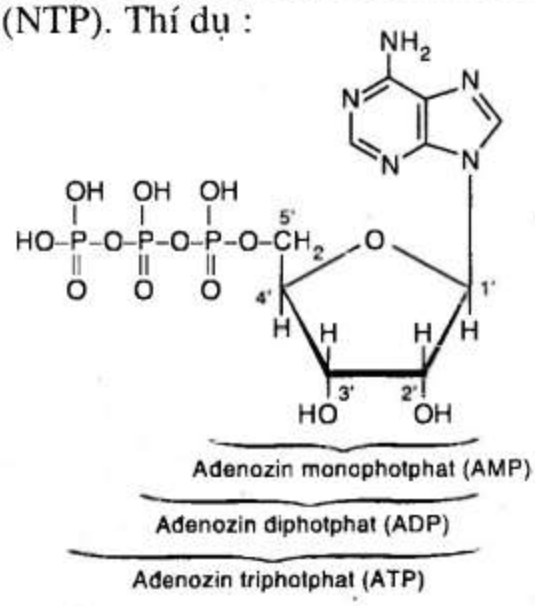


Adenozin 5'-monophotphat
(viết tắt : AMP)



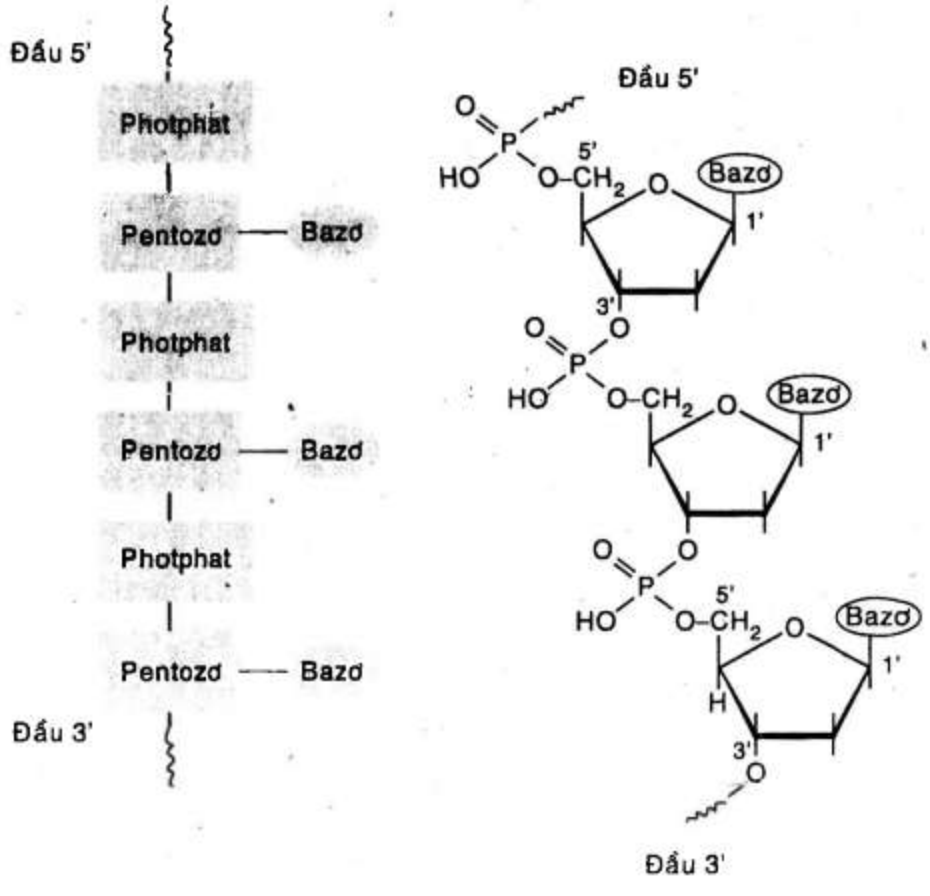
2'-Đeoxixitiđin 5'-monophotphat
(viết tắt : dCMP)

Phần gốc axit photphoric trong phân tử nucleozit monophotphat có thể gắn thêm một hoặc hai gốc axit photphoric để tạo thành nucleozit điphotphat (NDP) và nucleozit triphotphat (NTP). Thí dụ :



III. CẤU TRÚC CỦA AXIT NUCLEIC

Phân tử axit nucleic do nhiều đơn vị nucleotit kết hợp với nhau nhờ các *liên kết photpho đieste*. Liên kết này được hình thành từ nhóm OH trong gốc photphat của một đơn vị nucleotit với nhóm OH của gốc pentozơ (ở vị trí $C_{3'}$ hoặc vị trí $C_{5'}$) của đơn vị nucleotit kế tiếp.



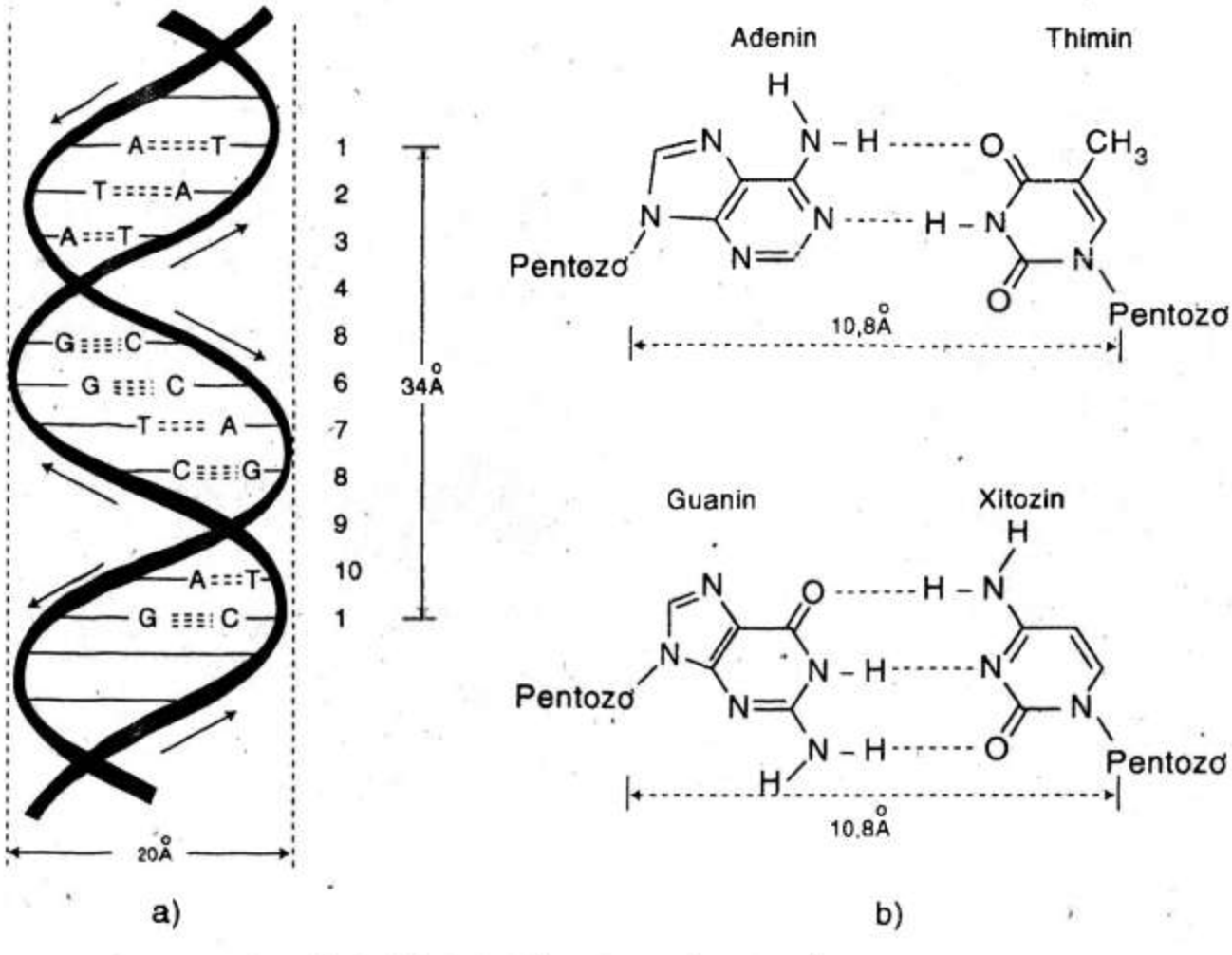
Ta thấy cấu trúc của axit nucleic có nét tương tự với protein : trong khi mạch polime của protein do các đơn vị amino axit (chứa mạch bên R khác nhau) kết hợp với nhau bằng liên kết peptit, thì ở axit nucleic các đơn vị nucleotit nối với nhau bằng liên kết photpho đieste. Để viết cấu trúc của peptit người ta dùng các kí hiệu amino axit bắt đầu từ đầu N sang đầu C, còn để mô tả ngắn gọn cấu trúc của axit nucleic người ta dùng các kí hiệu như A (ađenozin), G (guanozin), C (xitiđin)... và viết từ đầu 5' sang đầu 3'. Thí dụ một đoạn mạch ADN được viết như sau :

–A–T–G–C–T–A–G–T–C–

← đầu 5' đầu 3'→

1. Axit đeoxiribonucleic (ADN)

Axit đeoxiribonucleic là những poli(đeoxiribonucleozit monophotphat) có phân tử khối rất lớn có thể đạt tới hàng chục triệu *u* (đvC). Về thành phần cấu tạo của ADN, pentozơ là 2-đeoxi-β-D-ribofuranozơ, còn bazơ dị vòng là ađenin, thimin, guanin và xitozin.



Hình XII-6 a) Cấu trúc xoắn kép của ADN ;
b) Liên kết hiđro giữa các cặp bazơ trong ADN.

Về cấu trúc không gian của ADN, theo mô hình do Cric (F. Crick) và Oatxơn (J. Watson) đề xuất, ADN là một *chuỗi xoắn kép* gồm hai mạch polinucleotit chạy song song và ngược chiều nhau xung quanh một trục chung. Đường kính vòng xoắn là 20 Å, chiều cao vòng xoắn (một chu kì xoắn) là 34 Å, gồm 10 cặp nucleotit (x. Hình XII-6).

Hai chuỗi polinucleotit của ADN gắn với nhau nhờ các liên kết hiđro giữa các bazơ dị vòng ở vị trí đối diện nhau (một của chuỗi này và một của chuỗi kia) theo nguyên tắc bổ sung. A của chuỗi này liên kết với T của chuỗi kia bằng hai liên kết hiđro ; G của chuỗi này với C của chuỗi kia bằng ba liên kết hiđro.

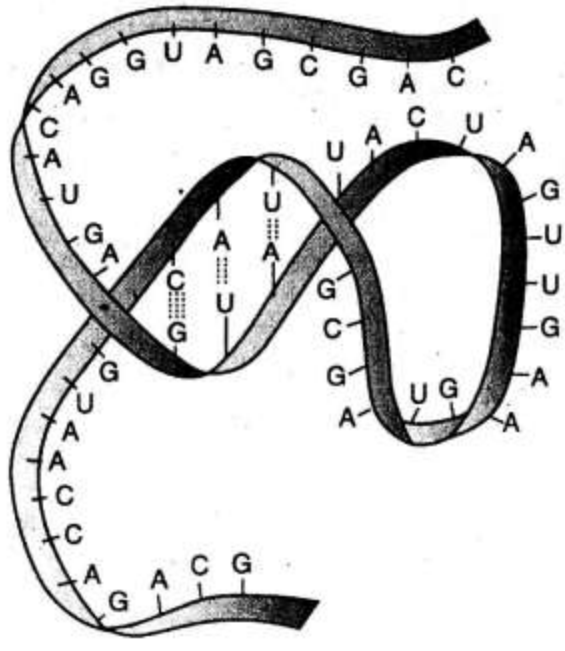
Theo nguyên tắc bổ sung, trong phân tử ADN, số gốc ađenin bằng số thimin ($\Sigma A = \Sigma T$) và số gốc guanin bằng số gốc xitozin ($\Sigma G = \Sigma C$), do đó $\Sigma(A + G) = \Sigma(T + C)$. Tỉ số $\Sigma(A + T)/\Sigma(G + X)$ trong các ADN của các loài thì khác nhau.

ADN có chức năng lưu giữ và truyền đạt thông tin di truyền.

2. Axit ribonucleic (ARN)

Axit ribonucleic là những poliribonucleotit, có phân tử khối từ 2 đến 4 triệu *u* (đvC). Về thành phần cấu tạo của ARN, pentozơ là β-D-ribofuranozơ, còn bazơ dị vòng là ađenin, xitozin, guamin và uraxin (tương tự ADN, nhưng thay cho thimin là uraxin).

Khác với ADN, phân tử ARN là những *chuỗi xoắn đơn* song cũng có một số vùng có cấu trúc xoắn kép (x. Hình XII-7). Trong các vùng này các bazơ dị vòng cũng sắp xếp cặp đôi theo nguyên tắc bổ sung (A liên kết hiđro với U ; G liên kết hiđro với C,....)



Hình XII-7 Mô hình cấu trúc ARN.

Dựa vào chức năng sinh học, ta phân biệt ba loại ARN :

a) *ARN thông tin* (*m*ARN) hay còn gọi là ARN khuôn, có chức năng truyền đạt các thông tin di truyền từ nhân tế bào ra tế bào chất, làm khuôn tổng hợp protein ở riboxom.

b) *ARN vận chuyển* (*t*ARN) giữ vai trò vận chuyển các amino axit tới riboxom để tổng hợp protein.

c) *ARN riboxom* (*rARN*) là thành phần cấu tạo nên riboxom – nơi tổng hợp protein.

BÀI TẬP

XII-18 Hãy phân biệt các khái niệm :

a) Nucleotit và nucleozit ;

b) Guanozin và đeoxiguanozin (viết công thức) ;

c) ATP và ADP (viết công thức).

XII-19 Viết công thức cấu tạo của đeoxiađenozin monophotphat và sơ đồ phản ứng thủy phân trong môi trường bazơ rồi tiếp nối trong môi trường axit.

XII-20 So sánh ADN và ARN về cấu trúc và chức năng.

§XII-5 SƠ LƯỢC VỀ SỰ CHUYỂN HÓA PROTEIN TRONG CƠ THỂ

I. THỦY PHÂN VÀ HẤP THỤ

Cơ thể người và động vật bậc cao không có khả năng hấp thụ và bài tiết nitơ ở dạng phân tử. Nguồn cung cấp nitơ độc nhất là thức ăn. Thức ăn chứa nitơ chỉ được hấp thụ sau khi đã được thủy phân thành amino axit.

Ở dạ dày, môi trường rất axit, có enzim pepsin tác dụng chọn lọc vào một số liên kết peptit làm cho phân tử protein bị thuỷ phân không hoàn toàn thành hỗn hợp peptit.

Ở ruột, nhờ có các enzim tripsin, chimotripsin, cacboxipeptiđaza, aminopeptiđaza... sự thuỷ phân được thực hiện một cách sâu sắc hơn và cuối cùng tạo thành các amino axit. Các amino axit này được hấp thụ qua thành ruột, theo máu về gan, đi tới các mô và tế bào. Đó là nguyên liệu để tổng hợp protein, ngoài ra nó còn được dùng làm nguồn cung cấp năng lượng cho hoạt động của cơ thể.

II. SỰ CHUYỂN HÓA AMINO AXIT

Trong cơ thể các amino axit tham gia vào một số quá trình chuyển hóa (đeamin hóa, đecacboxyl hóa, v.v...) dẫn đến một số sản phẩm có thể đi vào chu trình Krep.

1. Phản ứng tách nhóm amino hay là đeamin hóa

• *Đeamin hóa-oxi hóa :*

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[enzim]{[O]} R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-COOH + NH_3$$

• *Đeamin hóa-thủy phân :*

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[enzim]{H_2O} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH + NH_3$$

• *Đeamin hóa-khử hóa :*

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[enzim]{[H]} R-CH_2-COOH + NH_3$$

• *Trao đổi amin :*

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + R'-\underset{\underset{O}{||}}{C}-COOH \xrightarrow{enzim} R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-COOH + R'-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

2. Phản ứng tách nhóm cacboxyl hay là đecacboxyl hóa

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{enzim} R-CH_2-NH_2 + CO_2$$

Thí dụ : axit glutamic bị đecacboxyl hóa cho axit γ-aminobutiric có vai trò sinh lí trong não, histidin cho histamin có tác dụng làm giảm huyết áp và kích thích hoạt động của các tuyến dạ dày...

3. Sự chuyển hóa các sản phẩm cuối cùng của quá trình phân giải amino axit

Sau một loạt phản ứng để đi vào chu trình Krep, amino axit cho sản phẩm cuối cùng là H_2O, CO_2 và NH_3. Nước sẽ đi vào quá trình trao đổi chung ; CO_2 được thải ra ngoài cơ thể ; còn NH_3 nếu tích tụ nhiều sẽ rất độc đối với cơ thể, nên cần được chuyển hóa đi bằng nhiều con đường :

• *Amit hóa axit aminodicacboxylic*. Thí dụ :

$$NH_3 + HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH \xrightarrow{enzim}$$

$$\xrightarrow{enzim} H_2N-CO-CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$$

Glutamin

• *Ure hóa* CO_2 :

$$2NH_3 + CO_2 \xrightarrow{nước} O=C(NH_2)_2 + H_2O$$

Quá trình này được thực hiện ở gan, qua nhiều giai đoạn, nhờ tác dụng của enzim.

Ngoài những quá trình cơ bản phân giải amino axit như đã nêu, các axit này còn tham gia những chuyển hóa riêng.

III. SINH TỔNG HỢP PROTEIN

Protein được tổng hợp trong tế bào chất tại các riboxom. Mỗi riboxom gồm một hạt lớn (do 45 phân tử protein và ba phân tử *r*ARN kết hợp với nhau) và một hạt nhỏ (gồm 33 phân tử protein và 1 phân tử *r*ARN). Bình thường hai hạt đó tách rời nhau, khi tổng hợp protein chúng ghép lại nhau, tổng hợp xong lại tách rời ra.

Quá trình tổng hợp protein gồm bốn giai đoạn :

1. Hoạt hoá amino axit : nhờ có enzim, các amino axit tự do trong tế bào chất liên kết với ATP trở thành amino axit hoạt động, tiếp theo liên kết với *tARN tương ứng tạo nên phức aminoaxyl–t*ARN.

2. Vận chuyển amino axit đã được hoạt hoá bởi *tARN* tới bề mặt của riboxom. Mỗi amino axit cần *t*ARN riêng của mình. Như vậy nếu quá trình tổng hợp protein cần bao nhiêu amino axit khác nhau thì cũng cần bấy nhiêu loại *t*ARN tương ứng.

3. Ngưng tụ các amino axit đã được hoạt hoá thành chuỗi polipeptit : Tại riboxom các amino axit kết hợp với nhau theo một trình tự nhất định tạo nên protein đặc hiệu cho mỗi tế bào của cơ thể. Yếu tố quyết định trình tự sắp xếp các amino axit là *m*ARN.

4. Chuỗi polipeptit mới được tạo thành tách khỏi riboxom, giải phóng *t*ARN...

Quá trình tổng hợp protein như trên xảy ra rất nhanh. Thí dụ đối với vi khuẩn ở 37°C, trong 1 giây chuỗi polipeptit tăng từ 12 đến 17 amino axit. Như thế để tổng hợp một phân tử protein chứa 300 đơn vị amino axit chỉ cần khoảng 20 giây !

Chương XIII

POLIME VÀ VẬT LIỆU POLIME

§XIII-1 KHÁI NIỆM CHUNG VỀ POLIME

I. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI

Polime là những hợp chất có phân tử khối rất lớn do nhiều đơn vị nhỏ gọi là mắt xích liên kết với nhau tạo nên.

Thí dụ : polietilen $(-CH_2-CH_2-)_n$ do các mắt xích $-CH_2-CH_2-$ tạo nên, xenlulozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$ lại được cấu tạo bởi các đơn vị $C_6H_{10}O_5$... Hệ số *n* trong công thức của polime nói lên số lượng mắt xích trong phân tử polime, được gọi là *hệ số trùng hợp* (hệ số polime hoá) hay là *độ trùng hợp* (độ polime hoá) ; *n* càng lớn, phân tử khối của polime càng cao.

Nếu $n = 2 \div 10$ người ta gọi hợp chất là *oligome*, bao gồm *đime* ($n = 2$), *trime* ($n = 3$), *tetrame* ($n = 4$), v.v...

Ta có thể phân loại polime theo những cách sau đây :

• Theo nguồn gốc, ta phân biệt : *polime thiên nhiên* (có nguồn gốc thiên nhiên) như cao su thiên nhiên, xenlulozơ, protein... ; *polime tổng hợp* (do con người tổng hợp từ các đơn vị nhỏ gọi là monome tạo nên các mắt xích của phân tử polime), thí dụ polietilen, nhựa phenol-fomanđehit... và *polime bán tổng hợp* (được điều chế bằng cách chế biến hóa học một phần nào các polime thiên nhiên) như tơ visco...

• Theo cách tổng hợp, ta phân biệt *polime trùng hợp* (điều chế bằng phản ứng trùng hợp hoặc tương tự) và *polime trùng ngưng* (điều chế bằng phản ứng trùng ngưng hoặc tương tự). Thí dụ polietilen là polime trùng hợp, nhựa phenol-fomanđehit là polime trùng ngưng. Ngoài ra còn có *polime trùng cộng hợp* (hay *polime đa cộng hợp*) được điều chế bằng phản ứng trùng cộng hợp (hay phản ứng đa cộng hợp). Thí dụ về các phản ứng này sẽ được nêu ở §XIII-2.

• Theo thành phần cấu tạo của mạch polime, ta phân biệt *polime đồng mạch* (mạch được cấu tạo chỉ bởi những nguyên tử cacbon), thí dụ $\left(CH_2-CH_2\right)_n$, $\left(CH_2-CHCl\right)_n$... và *polime dị mạch* (mạch được cấu tạo bởi các nguyên tử của một số nguyên tố khác nhau), thí dụ $\left(NH-CHR-CO\right)_n$, $\left(SiR_2-O\right)_n$ ....

Tên của polime đồng mạch xuất phát từ tên của monome tương ứng, có thêm tiền tố *poli-*. Thí dụ : $\left(CH_2-CH_2\right)_n$, polietilen ; $\left(CH_2-CHCl\right)_n$ poli (vinyl clorua),... Các polime dị mạch thường được gọi theo tên thông dụng hoặc theo tên chung xuất phát từ tên của loại hợp chất, có thêm tiền tố *poli-*. Thí dụ : nilon-6,6 $\left(CO[CH_2]_4-CO-NH[CH_2]_6NH\right)_n$ một poliamit ; xenlulozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$ một polisaccarit.

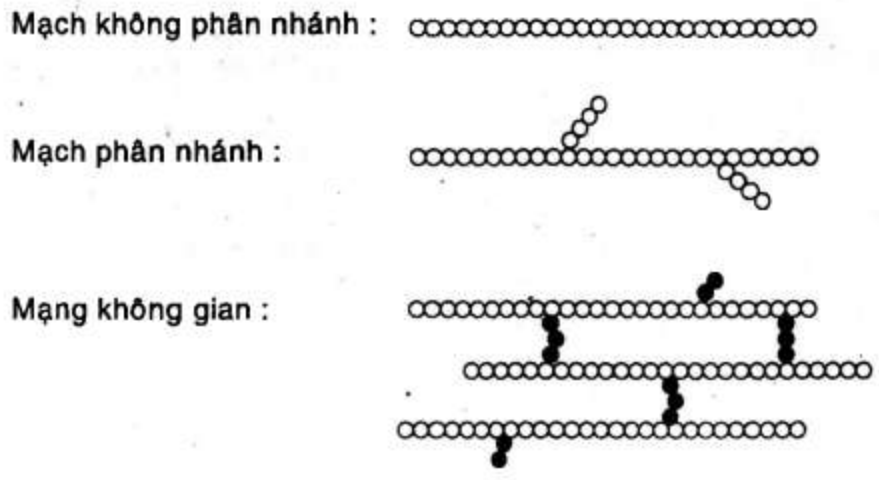
II. CẤU TRÚC

1. Các dạng cấu trúc mạch polime

a) Dạng mạch không phân nhánh (mạch thẳng) : Các mắt xích liên kết với nhau thành chuỗi dài không có nhánh (từng mắt xích có thể có hoặc không có mạch nhánh). Thí dụ : cao su thiên nhiên, amilozơ, xenlulozơ, capron....

b) Dạng mạch nhánh : trên mạch polime có những nhánh cũng do các mắt xích tạo nên. Thí dụ : amilopectin, glicogen....

c) Dạng mạng không gian : giữa các chuỗi polime có các cầu nối bền vững. Thí dụ : cao su lưu hóa, nhựa bakelit....

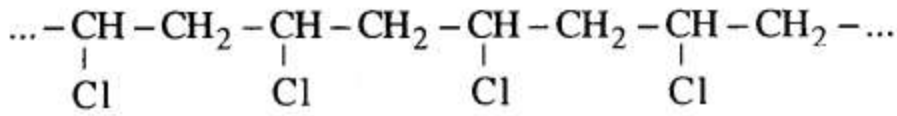


Hình XIII-1 Các dạng mạch polime.

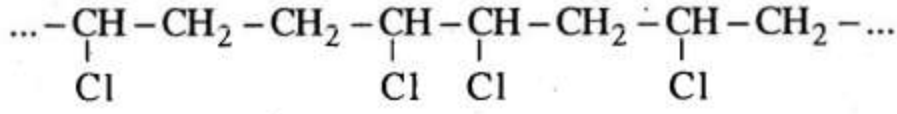
2. Cấu trúc điều hòa của polime

a) Cấu tạo hóa học điều hòa : Trong phân tử polime, nếu các mắt xích nối với nhau đều theo kiểu "đầu nối với đuôi", ta nói đó là cấu tạo hóa học điều hòa. Thí dụ :

• PVC có cấu tạo hoá học điều hoà :



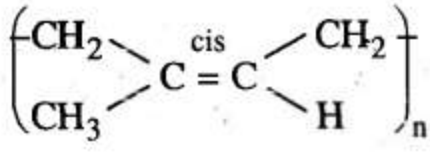
• PVC có cấu tạo hoá học không điều hoà :



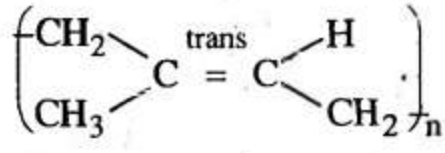
b) Cấu trúc không gian điều hòa của mạch polime không no

Khi trong mạch polime có những liên kết đôi, có thể xuất hiện những dạng *cis/trans* ở những liên kết đôi đó.

Nếu tất cả các liên kết đôi đó đều là *cis* hoặc đều là *trans*, ta có cấu trúc điều hòa. Thí dụ :



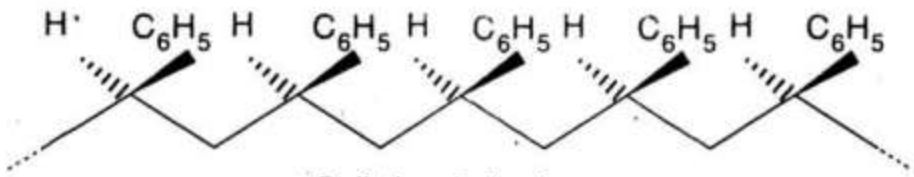
Cao su thiên nhiên



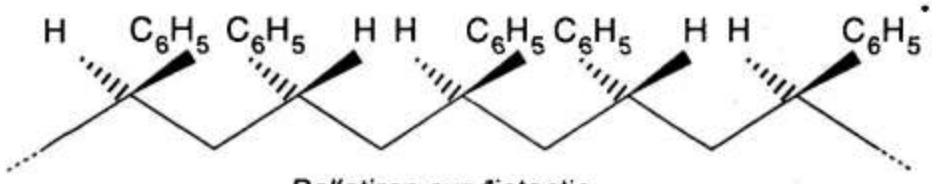
Gutta-peccha

c) Cấu trúc không gian điều hòa của mạch polime no

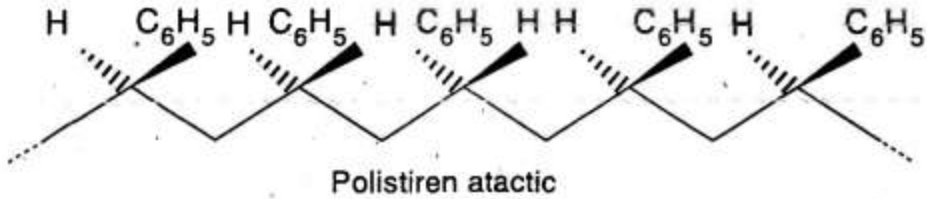
Khi trong mạch no của polime có những nhóm thế, thí dụ PVC có -Cl, polipropilen có $-CH_3$, polistiren có $-C_6H_5$... các nhóm thế đó có thể được phân bố theo những kiểu khác nhau trong không gian. Nếu các nhóm thế đó được phân bố ở cùng một phía, ta có dạng *cấu trúc isotactic* (hay *đồng phía*) ; nếu chúng được phân bố luân phiên đều đặn phía này phía khác ta có *dạng syndiotactic* (hay *xen đều*). Trong trường hợp các nhóm đó phân bố lộn xộn không theo quy luật nào cả, ta có *dạng atactic* (hay là *vô trật tự*). Thí dụ polistiren :



Polistiren isotactic



Polistiren syndiotactic



Polistiren atactic

Sự khác nhau về cấu trúc không gian dẫn đến sự khác nhau về tính chất cơ-lí của polime. Thí dụ : trong khi polistiren isotactic nóng chảy ở ~220°C và có độ bền cơ học 770 kg/cm^2 thì dạng atactic lại chảy mềm ở 80 ÷ 90°C và độ bền cơ học chỉ đạt 350 kg/cm^2.

III. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA POLIME

1. Tính chất cơ-lí

Các chất polime ở trạng thái rắn hoặc nhựa dẻo, không bay hơi và không chưng cất được. Chúng không có nhiệt độ nóng chảy xác định mà nóng chảy trong một khoảng nhiệt độ khá rộng (vì nói chung polime là một hỗn hợp các phân tử có phân tử khối gần nhau, ta chỉ xác định được phân tử khối trung bình).

Khi nóng chảy, đa số polime cho chất lỏng nhớt, để nguội sẽ trở lại trạng thái rắn ban đầu ; và nếu đun nóng nữa, lại chảy lỏng. Có một số polime khi đun nóng không chảy lỏng được mà chỉ bị phân hủy.

Đa số polime không tan trong các dung môi thông thường.

Một số polime tan trong dung môi thích hợp cho dung dịch nhớt. Thí dụ cao su sống tan trong benzen, polime clorin tan trong axeton,....

Nhiều polime có tính dẻo (PE, PVC...) ; một số khác có tính đàn hồi (cao su...). Có polime trong suốt mà giòn (polistiren) hoặc không giòn (poli[metyl

metacrilat]...). Nhiều polime có tính cách điện (PE, PVC, nhựa bakelit...) hoặc tính bán dẫn.

Tất cả các tính chất đó đều do cấu trúc polime quyết định.

2. Tính chất hóa học

a) Các phản ứng giữ nguyên mạch polime : Đó là các phản ứng cộng và thế :

• Cộng vào nối đôi của mạch polime. Thí dụ :

$$...-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-...+HCl \rightarrow ...-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}(CH_3)-CH_2-CH_2-...$$

Cao su

• Cộng vào nhóm thế ở mạch polime. Thí dụ :

$$...-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-... \xrightarrow[t^o,p]{H_2/Ni} ...-CH_2-\underset{\underset{C_6H_{11}}{|}}{CH}-...$$

Polistiren

• Thế hiđro hoặc nhóm thế ở mạch polime. Thí dụ :

$$...-CH_2-CH_2-... \xrightarrow{Cl_2/as} ...-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-...$$

Polietilen

$$...-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-... \xrightarrow[-CH_3COOH]{NaOH} ...-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-...$$

Poli(vinyl axetat) Poli(vinyl ancol)

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{HNO_3} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$$

Xenlulozơ Xenlulozơ trinitrat

b) Các phản ứng làm tăng mạch polime

Khi lưu hóa cao su, các chuỗi poliisopren liên kết với nhau nhờ cầu nối -S–S- làm cho phân tử khối tăng lên nhiều. Tương tự như vậy, khi đun nóng nhựa rezol (nhựa phenol-fomanđehit mạch thẳng) các chuỗi polime cũng nối với nhau bằng các cầu nối $-CH_2-$ tạo thành mạng không gian.

c) Các phản ứng phân cắt mạch polime

Những phản ứng này có thể xảy ra do tác dụng của hóa chất, nhiệt, ánh sáng, v.v...

• *Thủy phân polime dị mạch.* Thí dụ các poliamit (trong mạch polime có các nhóm -CO–NH-), các polieste (có nhóm -CO–O-)... bị thủy phân trong môi trường axit hoặc bazơ ; các polisaccarit bị thủy phân trong môi trường axit, v.v...

• *Phân cắt mạch polime thành monome bởi nhiệt.* Thí dụ khi đun nóng khan tới 300°C polistiren cho ta stiren, cao su thiên nhiên cho isopren, v.v... Đó là những phản ứng đepolime hóa (hay giải trùng hợp).

• *Sự phân huỷ-oxi hoá polime* bằng oxi không khí trong quá trình sử dụng dưới ảnh hưởng của ánh sáng, nhiệt, cơ,... gây nên sự thay đổi các tính chất hoá-lí của polime. Đó là *sự lão hoá* polime.

BÀI TẬP

XIII-1 Hãy định nghĩa và nêu thí dụ minh họa :

a) Polime, monome ;

b) Polime isotactic, polime syndiotactic ;

c) Phản ứng trùng hợp, polime trùng ngưng, polime tổng hợp, polime bán tổng hợp.

XIII-2 Hệ số trùng hợp là gì ? có thể xác định chính xác hệ số trùng hợp được không ? Tại sao ?

Tính hệ số trùng hợp của polietilen, PVC và xenlulozơ ; biết rằng chúng có phân tử khối trung bình lần lượt bằng 420.000, 250.000, và 810.000 *u* (đvC).

XIII-3 Nêu sự khác nhau cơ bản về cấu trúc và tính chất cơ - lí, kèm theo thí dụ minh họa :

a) Polime mạch thẳng và polime mạng không gian.

b) Polime isotactic và polime atactic.

XIII-4 Giải thích các hiện tượng sau :

a) Polime không bay hơi được ;

b) Polime không có nhiệt độ nóng chảy nhất định ;

c) Khi đun nóng, các polime có cấu trúc mạng không gian không chảy lỏng được ;

d) Nhiều polime không tan hoặc khó tan trong các dung môi hữu cơ thông thường.

e) Dung dịch polime thường có độ nhớt cao.

XIII-5 Trình bày các thí dụ cụ thể để minh họa các phản ứng sau đây của polime :

a) Đepolime hóa (giải trùng hợp) ;

b) Thủy phân cắt mạch polime ;

c) Cộng vào mạch polime ;

d) Thế ở mạch polime ;

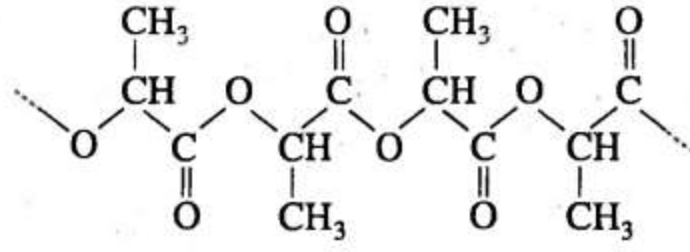
e) Thế ở nhóm thế của polime.

BÀI ĐỌC THÊM SỐ XIIIa

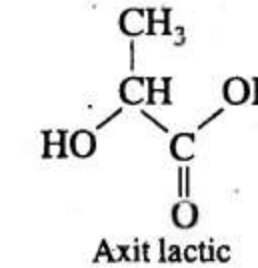
ỨNG DỤNG CỦA MỘT SỐ POLIME CÓ KHẢ NĂNG PHÂN RÃ SINH HỌC

Trong sinh hoạt người ta sử dụng rất phổ biến các túi đựng làm bằng chất dẻo. Ở nước ta, bấy lâu nay vẫn dùng các túi đựng bằng polietilen mà người ta quen gọi là "túi nilon" hay "túi giấy bóng". Việc sử dụng các túi này rất tiện lợi, vì tính không thấm nước, lại có thể dùng để đựng mọi thứ hàng tiêu dùng và thực phẩm, giá lại rẻ, khi dùng xong có thể bỏ đi hoặc để đựng rác sinh hoạt. Tuy nhiên, polietilen có nhược điểm rất lớn là tồn tại lâu dài, không bị phân huỷ bởi các vi khuẩn trong đất, do đó gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường.

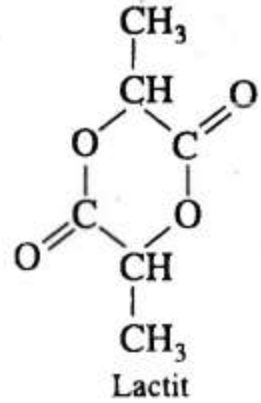
Để thay thế polietilen làm túi đựng rác thải bằng polime có khả năng phân rã trong đất người ta đã tổng hợp axit polilactic hay còn gọi là polilactat :



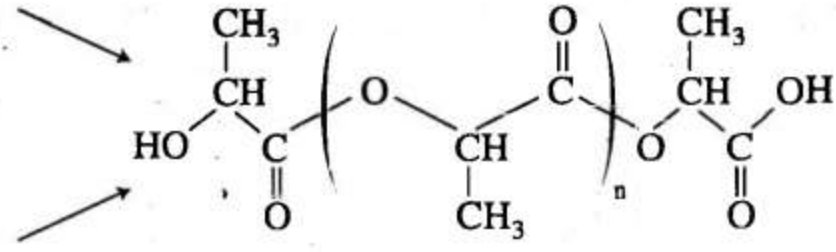
Monome để sản xuất ra axit polilactic là axit lactic hoặc đilacton vòng của nó gọi là lactit (cũng điều chế từ axit lactic) :



Axit lactic



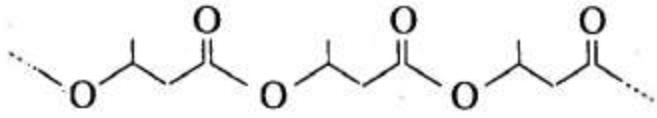
Lactit



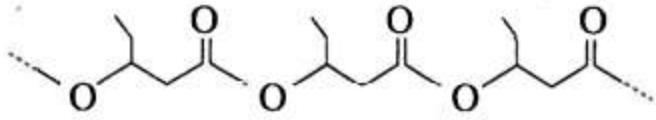
Polilactat

Axit lactic được sản xuất từ glucozơ bằng phương pháp lên men lactic, glucozơ lại được sản xuất từ các phế thải nông nghiệp, trong đó có vỏ khoai tây...

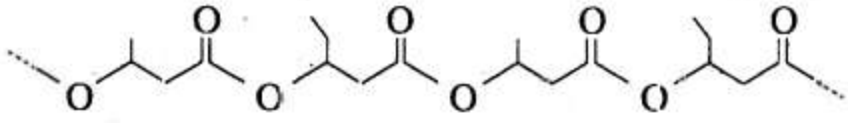
Ngoài polilactat người ta còn dùng các polime khác cũng có khả năng phân rã sinh học, như poli(3-hiđroxibutirat) hay P(3-HB) ; poli(3-hiđroxivalerat) hay P(3-HV) và copolime của axit 3-hiđroxibutiric với axit 3-hiđroxivaleric có tên thương mại là biopol hay là P(3-HB/3-HV) :



P(3-HB)



P(3-HV)



P(3-HB/3-HV))

§XIII-2 ĐIỀU CHẾ POLIME

Thiên nhiện chỉ cho chúng ta một số rất ít loại polime có thể sử dụng ngay làm vật liệu, như cao su, xenlulozơ, tơ tằm, v.v... Phần lớn các polime dùng trong công nghiệp và đời sống phải tổng hợp từ các chất monome ; các monome lại được điều chế từ các nguồn nguyên liệu như dầu mỏ, khí thiên nhiên, than đá, các sản phẩm nông-lâm nghiệp...

I. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP POLIME

1. Trùng hợp

a) Định nghĩa : Trùng hợp là quá trình cộng hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ (monome) giống nhau hoặc tương tự nhau thành phân tử lớn (polime).

Trong phản ứng trùng hợp, không có bộ phận nào của phân tử monome bị tách ra, do đó phân tử khối của polime gần như là bội số phân tử khối của monome. Thí dụ :

$$n CH_2=CH_2 \longrightarrow (CH_2-CH_2)_n$$

M = 28 M ≈28n

b) Đặc điểm cấu tạo của monome : Monome tham gia phản ứng trùng hợp phải là hợp chất không no (và một số hợp chất mạch vòng không bền, chẳng hạn etilen oxit...). Thí dụ :

$$CH_2=CH_2,\ CH_2=CHCH_3,\ CH_2=CHCl,\ CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Nguyên tử cacbon không no trong phân tử monome có thể mang một hay nhiều nhóm thế ; nếu có nhiều nhóm thế thì điều kiện thuận lợi là các nhóm đó có kích thước nhỏ như ở $CF_2=CF_2$, hoặc các nhóm đó chỉ tập trung ở một nguyên tử cacbon như ở $CH_2=C(CH_3)_2$, $CH_2=C(CH_3)COOH$, v.v....

c) Các loại phản ứng trùng hợp

• *Trùng hợp thường* : là phản ứng trùng hợp chỉ một loại monome tạo thành polime chỉ chứa một loại mắt xích :

$$nA \longrightarrow ...-A-A-A-A-...$$

Monome Polime

Thí dụ :

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{trùng hợp}} (CH_2-CH=CH-CH_2)_n$$

Monome Polime

• *Đồng trùng hợp* : là phản ứng trùng hợp một hỗn hợp monome tạo thành polime chứa một số loại mắt xích khác nhau (gọi là *chất đồng trùng hợp* hay *copolime*) :

$$nA + mB \longrightarrow ...-A-A-A-B-...-B-A-A-A-...$$

Monome 1 Monome 2 Copolime

Thí dụ :

$$mCH_2=CH-CH=CH_2 + mCH_2=CHC_6H_5 \xrightarrow{\text{đồng trùng hợp}}$$

Monome 1 Monome 2

$$\xrightarrow{\text{đồng trùng hợp}} (CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}})_m$$

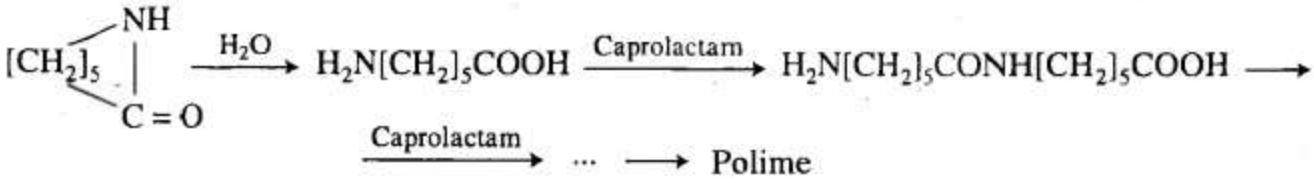
Copolime

• *Trùng hợp vòng* : là quá trình chuyển hoá monome vòng thành polime mạch thẳng :

$$nA \longrightarrow \ldots-A-A-A-A-\ldots$$

Monome vòng Polime

Thí dụ :



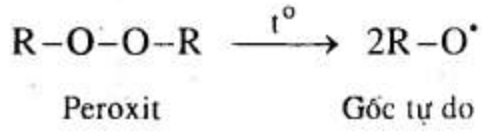
$$[CH_2]_5\begin{matrix}NH\\ |\\ C=O\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} H_2N[CH_2]_5COOH \xrightarrow{\text{Caprolactam}} H_2N[CH_2]_5CONH[CH_2]_5COOH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{Caprolactam}} \cdots \longrightarrow \text{Polime}$$

d) Cơ chế phản ứng trùng hợp

• *Cơ chế trùng hợp gốc* : Cơ chế này tương tự cơ chế thế gốc (x. §II-2) và nhất là tương tự cơ chế cộng HBr (x. §III-2), cụ thể là gồm các giai đoạn : khơi mào, phát triển mạch và tắt mạch. Thí dụ :

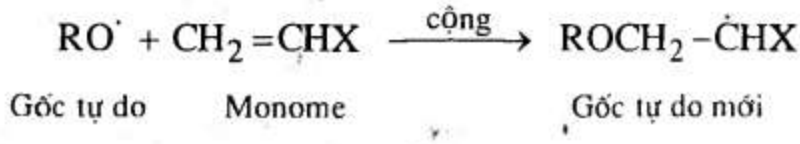
– Khơi mào :



$$R-O-O-R \xrightarrow{t^o} 2R-O^{\bullet}$$

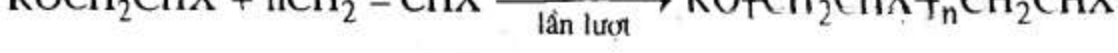
Peroxit Gốc tự do

– Phát triển mạch :



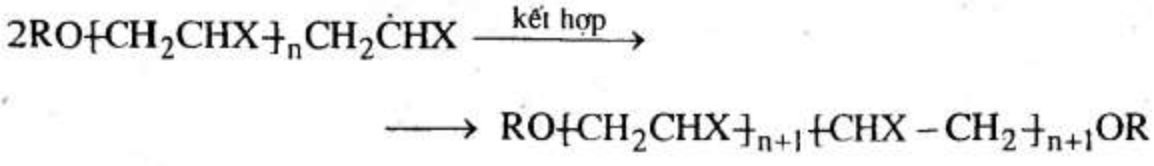
$$RO^{\bullet} + CH_2=CHX \xrightarrow{\text{cộng}} ROCH_2-\dot{C}HX$$

Gốc tự do Monome Gốc tự do mới



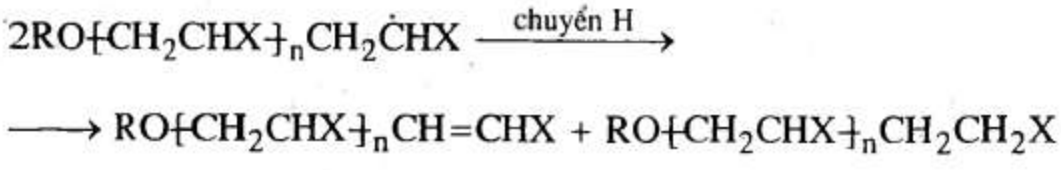
$$ROCH_2\dot{C}HX + nCH_2=CHX \xrightarrow[\text{lần lượt}]{\text{cộng}} RO\text{-}[CH_2CHX]_n\text{-}CH_2\dot{C}HX$$

– Tắt mạch theo nhiều cách :



$$2RO\text{-}[CH_2CHX]_n\text{-}CH_2\dot{C}HX \xrightarrow{\text{kết hợp}}$$

$$\longrightarrow RO\text{-}[CH_2CHX]_{n+1}\text{-}[CHX-CH_2]_{n+1}OR$$



$$2RO\text{-}[CH_2CHX]_n\text{-}CH_2\dot{C}HX \xrightarrow{\text{chuyển H}}$$

$$\longrightarrow RO\text{-}[CH_2CHX]_n\text{-}CH=CHX + RO\text{-}[CH_2CHX]_n\text{-}CH_2CH_2X$$

v.v..

• *Cơ chế trùng hợp cation* : Cơ chế này tương tự cơ chế cộng electrophin (x.§III–2) và cần có chất xúc tác ($H^{(+)}$, $AlCl_3$, BF_3 , v.v...). Thí dụ :

– Khơi mào :

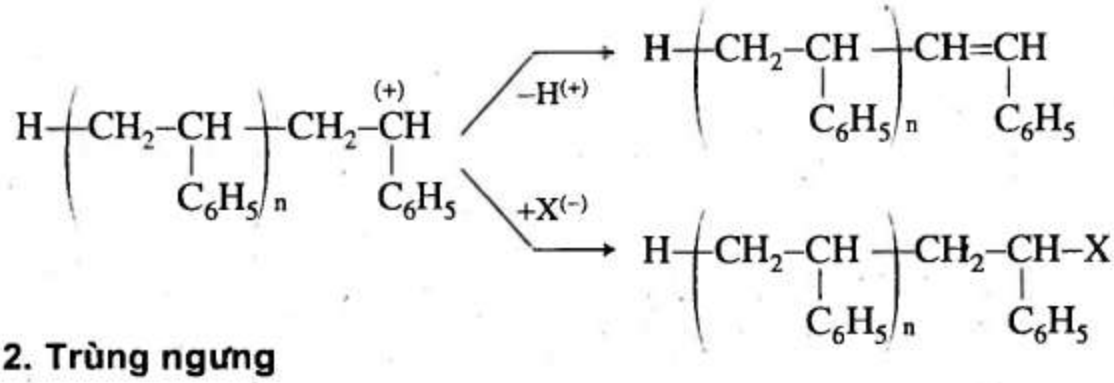
$$CH_2=CHC_6H_5 \xrightarrow[SnCl_4]{H^{(+)}} CH_3-\overset{(+)}{C}HC_6H_5$$

Monome Cacbocation

– Phát triển mạch :

$$CH_3-\overset{(+)}{C}H(C_6H_5) + nCH_2=CH(C_6H_5) \xrightarrow[\text{lần lượt}]{\text{cộng}} H\text{-}(CH_2-CH(C_6H_5))_n-CH_2-\overset{(+)}{C}H(C_6H_5)$$

– Tắt mạch :



2. Trùng ngưng

a) Định nghĩa : Trùng ngưng là quá trình kết hợp nhiều phân tử nhỏ (monome) thành phân tử lớn (polime), đồng thời loại ra những phân tử nhỏ (như H_2O...). Nói khác đi, đó là quá trình ngưng tụ nhiều phân tử nhỏ thành phân tử lớn. Thí dụ :

$$nNH_2-[CH_2]_6-COOH \longrightarrow \text{-}(NH-[CH_2]_6-CO)\text{-}_n + nH_2O$$

Axit ω-aminoenantoic Enan

$$nHOOC-[CH_2]_4-COOH + nNH_2-[CH_2]_6-NH_2 \longrightarrow$$

Axit adipic Hexametylenđiamin

$$\longrightarrow \text{-}(CO-[CH_2]_4-CO-NH-[CH_2]_6NH)\text{-}_n + 2nH_2O$$

Nilon-6,6

b) Đặc điểm cấu tạo của monome : Monome tham gia trùng ngưng phải chứa trong phân tử ít nhất hai nhóm chức có khả năng phản ứng. Hai nhóm chức đó có thể giống nhau (thí dụ axit adipic, hexametylenđiamin) hoặc khác nhau (axit ω-aminoenantoic). Nếu mỗi monome chỉ có hai nhóm chức tham gia phản ứng, sản phẩm thu được là polime mạch thẳng (x. các thí dụ ở trên). Nếu một hoặc cả hai monome có ba nhóm chức tham gia phản ứng, thì polime sinh ra có cấu trúc

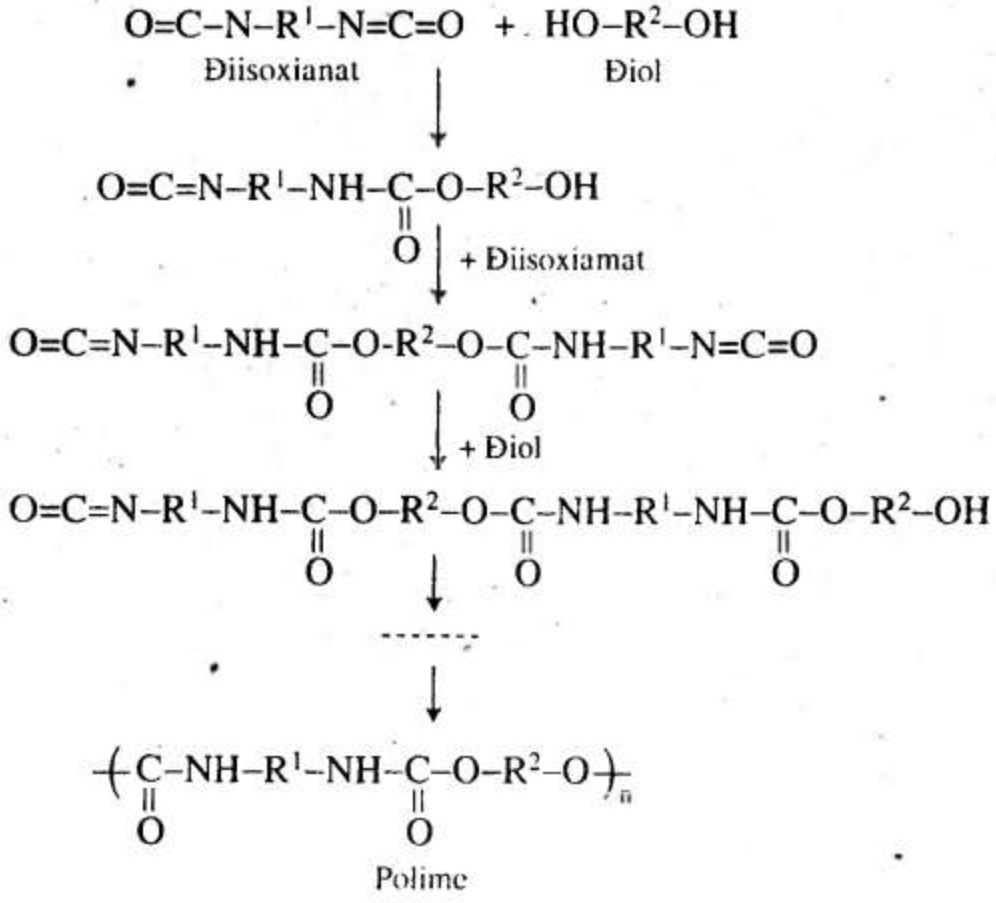
mạng không gian. Thí dụ khi trùng ngưng glixerol với axit *o*-phtalic ta được nhựa gliptan có cấu trúc mạng không gian.

c) Các kiểu phản ứng trùng ngưng : Trong quá trình trùng ngưng luôn luôn xảy ra các phản ứng thế theo kiểu *amit hóa* (x. hai thí dụ ở trên) tạo ra poliamit, *este hóa* tạo ra polieste, (thí dụ điol như etylen glicol tác dụng với điaxit như axit terephtalic), *ete hóa* tạo ra poliete, v.v...

d) So sánh phản ứng trùng ngưng với phản ứng trùng hợp

Trùng ngưng	Trùng hợp
• Monome có ít nhất hai nhóm chức có khả năng phản ứng với nhau hoặc với monome khác cũng có ≥ 2 nhóm chức.	• Monome có liên kết bội hoặc vòng kém bền.
• Trong quá trình tạo thành polime có tách ra các phân tử nhỏ.	• Trong quá trình tạo thành polime không tách ra các phân tử nhỏ.
• Thành phần % các nguyên tố của polime và monome có khác nhau.	• Thành phần % các nguyên tố của polime và monome không khác nhau.

Ngoài hai loại phản ứng nêu trên (trùng ngưng và trùng hợp), còn một loại nữa là *phản ứng đa cộng hợp* hay là *trùng cộng hợp*. Bản chất của phản ứng này là cộng hợp liên tiếp với hai monome, mà một monome phải có hai nhóm chức có khả năng cộng hợp vào hai nhóm chức khác của monome khác. Thí dụ :



II. ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ POLIME THÔNG DỤNG

1. Polime trùng hợp

a) Polietilen (PE) $(-CH_2-CH_2-)_n$: PE được điều chế bằng cách trùng hợp etilen dưới áp suất 2 ÷ 3 atm trên chất xúc tác mang tên Ziglơ-Natta (gồm $TiCl_4$ và $Al(C_2H_5)_3$) ; đó là một chất rắn, cứng, nóng chảy ở > 140°C. Nếu trùng hợp etilen dưới áp suất ~ 1000 atm, có peoxit khơi mào (phản ứng theo cơ chế gốc), PE thu được là chất dẻo mềm, nóng chảy ở 110 ÷ 125°C.

PE có tính chất của một hiđrocacbon no, không tác dụng với axit và bazơ ở điều kiện thường, tác dụng với hỗn hợp SO_2 và Cl_2 .

PE được dùng làm chất dẻo trong kĩ thuật điện, bao bì, đồ dùng dân dụng...

b) Polistiren (PS) $(-CH_2-CHC_6H_5-)_n$: PS được tổng hợp từ stiren $C_6H_5CH=CH_2$ (sản phẩm đehiđro hóa $C_6H_5-CH_2CH_3$). Tùy theo điều kiện phản ứng (dùng chất khơi mào là một peroxit hoặc dùng chất xúc tác Ziglơ-Natta), ta được PS có cấu trúc không gian khác nhau, do đó có tính chất cơ-lí khác nhau (x. §XIII-1 trên).

PS là chất rắn, cách điện tốt, bền đối với axit và bazơ, song có thể tham gia các phản ứng nitro hóa và halogen hóa ở vòng benzen.

PS được dùng làm vật liệu cách điện, để sản xuất một số dụng cụ quang học, dụng cụ văn phòng...

c) Poli(vinyl clorua) *(PVC)* $(-CH_2-CHCl-)_n$: PVC được điều chế bằng cách trùng hợp vinyl clorua (sản phẩm clo hóa etilen, hoặc cộng HCl vào axetilen, hoặc chuyển hóa etan). Thí dụ có thể trùng hợp nhờ chất khơi mào benzoyl peroxit ở 35 – 70°C, 5 ÷ 8 atm.

PVC là chất rắn vô định hình, cách điện tốt, bền đối với axit, có thể tác dụng với clo cho ta polime *clorin*.

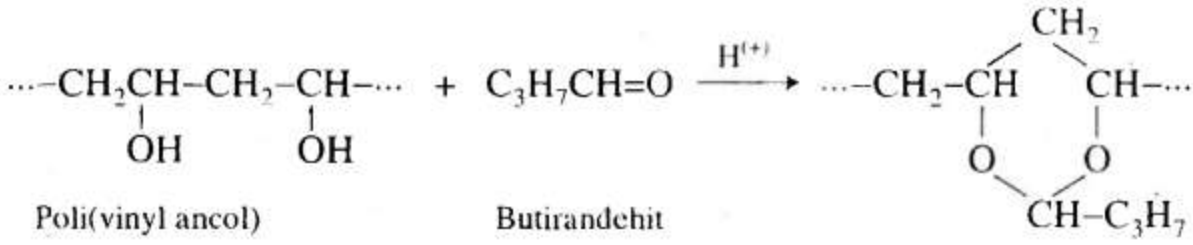
PVC được dùng làm vật liệu cách điện, ống dẫn nước, vải che mưa v.v....

d) Poli(vinyl axetat) (PVA) $(-CH_2-CH[OCOCH_3]-)_n$: PVA được điều chế bằng phản ứng trùng hợp gốc vinyl axetat (sản phẩm cộng CH_3COOH vào axetilen).

PVA có khả năng dính kết rất tốt vào thủy tinh, kim loại, gỗ, v.v... nên được dùng để chế tạo sơn và keo dán.

Đem thủy phân PVA (xúc tác bởi $H^{(+)}$ hoặc $OH^{(-)}$) ta được *poli(vinyl ancol)* $(-CH_2-CHOH-)_n$ dùng để kéo sợi.

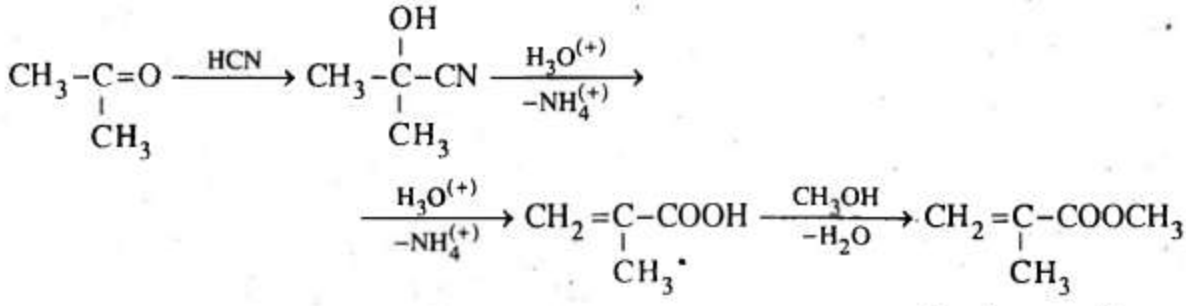
Muốn cho poli(vinyl ancol) không tan trong nước, người ta đem chế hóa với anđehit để chuyển thành poli(vinyl axetal). Thí dụ :



Poli(vinyl ancol) Butirandehit Poli(vinyl butiral)

e) Poli(metyl metacrilat) (PMM). $\left(CH_2-C(COOCH_3)(CH_3)\right)_n$

PMM được điều chế bằng cách trùng hợp metyl metacrilat ; monome này được tổng hợp từ axeton theo sơ đồ :



Metyl metacrilat

PMM là chất rắn không màu trong suốt, có tính chịu nhiệt, chịu va chạm và độ bền cơ học cao (chịu được 700 kg/cm^2), nên được dùng làm "kính khó vỡ".

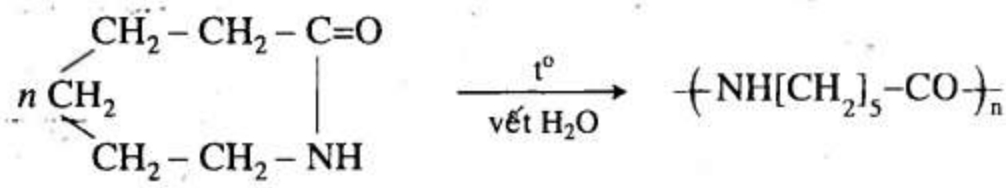
g) Polibutađien $(C_4H_6)_n$ là sản phẩm trùng hợp buta-1,3-đien. Khi trùng hợp buta-1,3-đien nhờ natri hoặc peroxit ta được polime có cấu trúc không điều hòa, tức là phân tử vừa có cấu trúc *cis*-1,4 vừa có cấu trúc *trans*-1,4, lại có một số nhánh do quá trình trùng hợp -1,2 tạo ra. Khi trùng hợp nhờ chất xúc tác Ziglơ-Natta gồm $TiCl_4$ và $Al(C_2H_5)_3$ ta được *cis*-1,4-polibutađien $\overset{cis}{+CH_2CH=CHCH_2+_n}$.

Polibutađien là chất rắn, đàn hồi, được dùng làm cao su nhân tạo.

2. Polime trùng ngưng

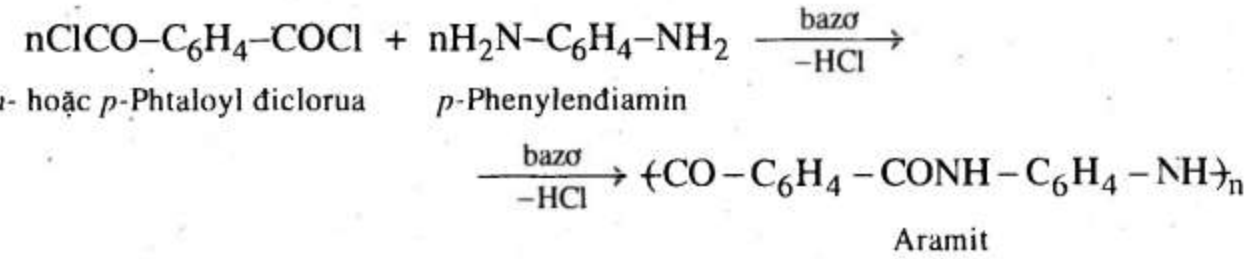
a) Poliamit : là những polime có chứa nhiều nhóm amit -CO–NH- trong phân tử. Chúng được điều chế bằng cách trùng ngưng một điaxit với một điamin (thí dụ axit adipic và hexametylenđiamin), hoặc trùng ngưng ω-amino

axit mạch dài (thí dụ axit ω-aminoenantoic), hoặc đi từ lactam (amit nội phân tử), thí dụ caprolactam :



Caprolactam — Capron

Ngoài ra, có thể điều chế poliamit bằng phản ứng trùng ngưng clorua của một điaxit thơm với một điamin thơm. Thí dụ :



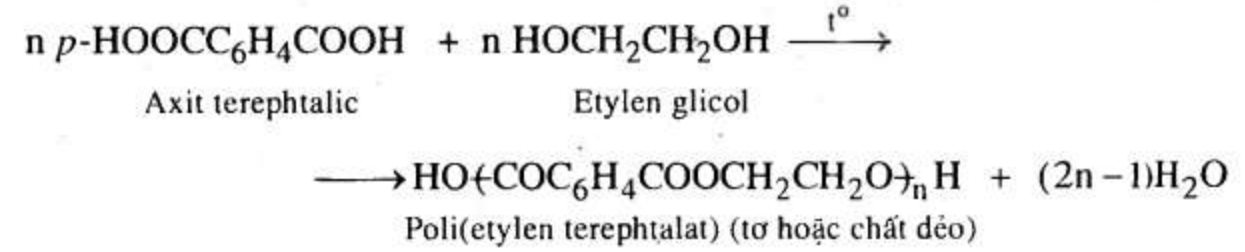
m- hoặc *p*-Phtaloyl điclorua — *p*-Phenylenđiamin — Aramit

Có nhiều cách điều chế các monome dùng để tổng hợp poliamit. Chẳng hạn từ xiclohexan (oxi hóa) hoặc phenol (cộng hiđro rồi oxi hóa) người ta điều chế xiclohexanon. Từ xiclohexanon có thể điều chế axit ađipic (oxi hóa-mở vòng) và caprolactam (tác dụng với NH_2OH rồi axit). Từ axit ađipic có thể điều chế hexametylenđiamin (đi qua đinitrin)....

Các poliamit được dùng để kéo tơ dệt vải may mặc. Đặc biệt, aramit có tính bền đối với nhiệt và khó cháy, nên được dùng để may áo cứu hỏa.

b) Polieste là những polime có chứa nhiều nhóm chức este $-COO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ trong phân tử, được điều chế bằng phản ứng trùng ngưng giữa một poliancol với một poliaxit.

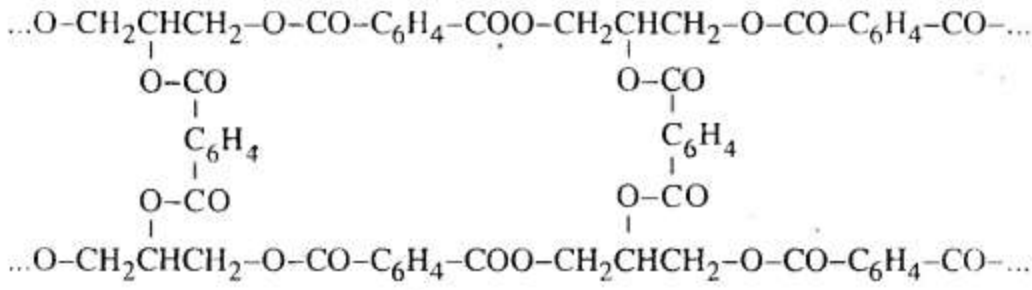
Nếu xuất phát từ một điancol (thí dụ $HOCH_2-CH_2OH$) và một điaxit (thí dụ *p*-$HOOCC_6H_4COOH$) ta sẽ được polieste có cấu trúc mạch thẳng :



Axit terephtalic — Etylen glicol — Poli(etylen terephtalat) (tơ hoặc chất dẻo)

Nếu đi từ một triancol (thí dụ glixerol) và một điaxit (hoặc anhiđrit axit) thì polieste sinh ra có cấu trúc mạng không gian. Thí dụ :

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + o\text{-}C_6H_4(COOH)_2 \longrightarrow$



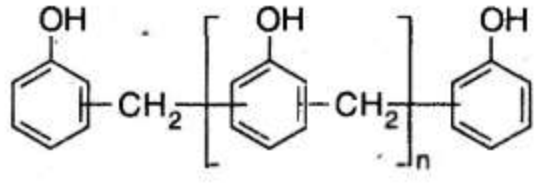
Gliptan (chất dẻo)

Các axit phtalic $C_6H_4(COOH)_2$ được điều chế bằng cách oxi hóa các xilen $C_6H_4(CH_3)_2$ tương ứng. Anhiđrit của $o\text{-}C_6H_4(COOH)_2$ được điều chế bằng cách oxi hóa naphtalen (x. §IV-3).

c) Poli(phenol-fomanđehit) là polime được điều chế từ phenol và fomanđehit nhờ chất xúc tác axit hoặc bazơ.

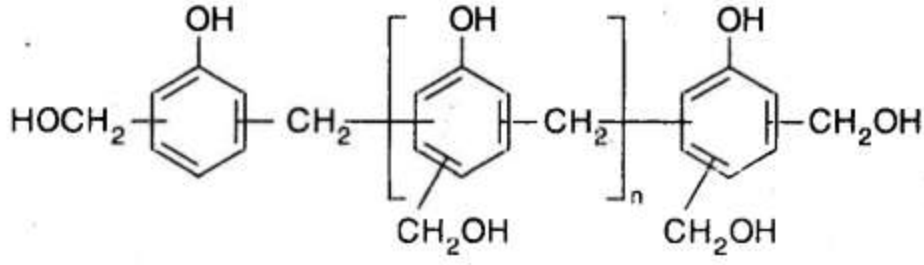
Thoạt tiên phenol tác dụng với fomanđehit sinh ra các ancol *o*- và *p*-hiđroxibenzylic (x. §VII-2), sau đó các ancol này tham gia phản ứng trùng ngưng tạo thành các polime khác nhau tùy điều kiện phản ứng.

Nếu dùng chất xúc tác axit và lấy dư phenol ta được *novolac* là polime mạch thẳng mà các cầu nối $-CH_2-$ có thể ở vị trí *ortho* hoặc *para* :



Novolac dễ nóng chảy, dễ tan trong nhiều dung môi hữu cơ, được dùng để chế tạo sơn, vecni,...

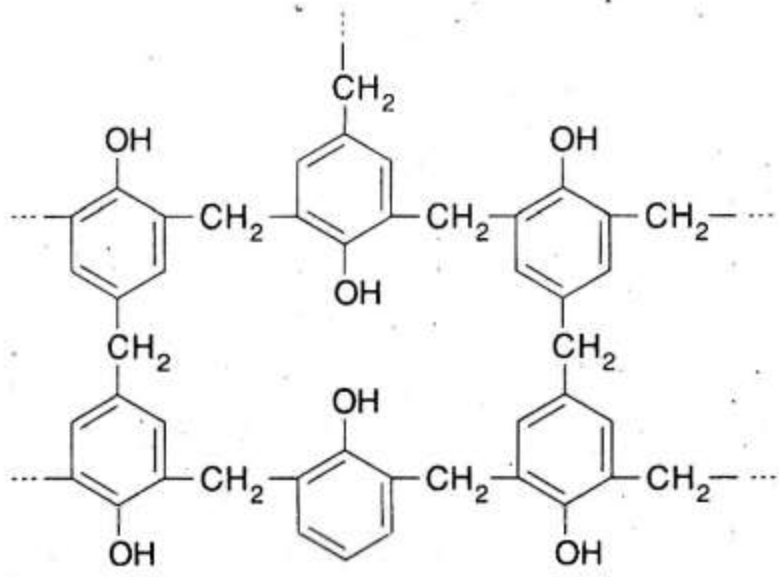
Khi dùng chất xúc tác bazơ và lấy dư fomanđehit, ta được polime *rezol* có cấu trúc chủ yếu là mạch thẳng và chứa nhiều nhóm metylol tự do $-CH_2OH$. Trong phân tử rezol, các nhóm $-CH_2-$ cũng có thể gắn vào vị trí *ortho* hoặc *para*



Rezol tan được trong nhiều dung môi hữu cơ ; khi đun nóng rezol chảy lỏng rồi rắn lại và không thể nóng chảy lại được nữa (vì đã chuyển hóa thành rezit).

Rezol được dùng để sản xuất đồ điện (đui đèn, ổ cắm, v.v...), đồ cơ khí (vỏ máy, bánh răng, v.v...) và nhiều sản phẩm khác.

Khi chế tạo các đồ vật như vậy, người ta trộn rezol với các chất phụ gia cần thiết (x. §XIII-3) rồi ép khuôn và đun nóng tới khoảng 150°C. Nhờ có các nhóm $-CH_2OH$, polime rezol sẽ biến thành polime *rezit* có cấu trúc mạng không gian vì có thêm các cầu nối $-CH_2-$ giữa các đoạn mạch polime ban đầu :



Rezit không nóng chảy được và không tan trong mọi dung môi.

d) Polime ure-fomanđehit : được điều chế từ ure và fomanđehit. Phản ứng của ure $O=C(NH_2)_2$ với fomanđehit thoạt tiên tạo thành các dẫn xuất monometylolure $H_2N-CO-NHCH_2OH$ và đimetylolure $HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH$. Những sản phẩm trung gian này ngưng tụ với nhau và với ure sinh ra polime mạch thẳng hoặc xen lẫn nhánh :

$$...-NH-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-\underset{\displaystyle CO-NH-CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_2-NH-CO-NH-...$$

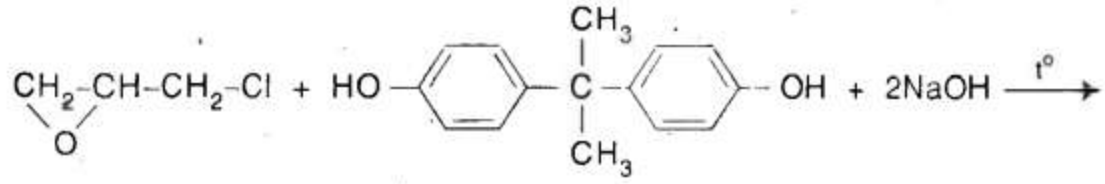
Các polime này có thể tác dụng với fomandehit, axit oxalic, axit lactic, v.v... sinh ra polime có cấu trúc mạng không gian.

Polime ure-fomanđehit được dùng làm keo dán, chất dẻo, pha sơn, v.v....

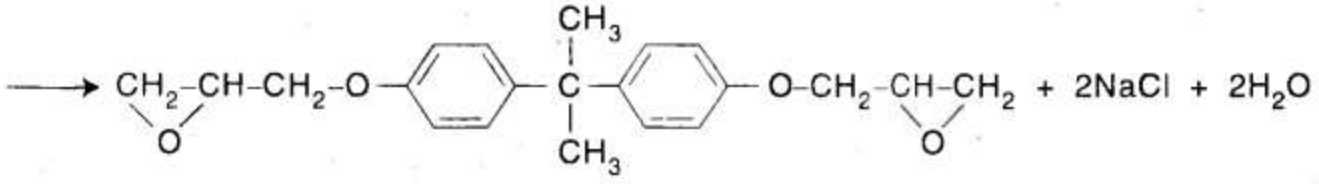
e) Polime epoxit

Epoxit (hay oxiran) là những ete mạch vòng ba cạnh (x. Bài đọc thêm số VIa).

Polime epoxit thông dụng nhất được điều chế từ epiclorohiđrin và một điphenol tên là bisphenol A theo các phương trình phản ứng sau :

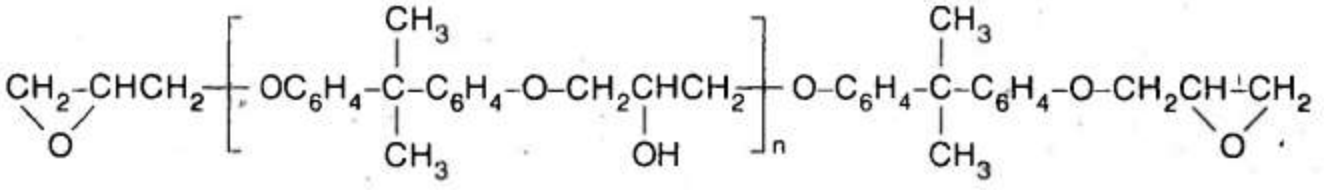


Epiclorohiđrin Bisphenol A



Điepoxit

Điepoxit tác dụng với bisphenol A rồi với epiclorohiđrin và quá trình này được lặp đi lặp lại nhiều lần tạo thành polime epoxit :

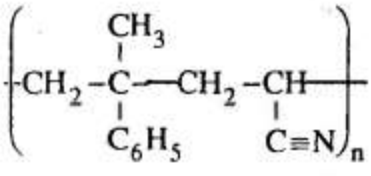


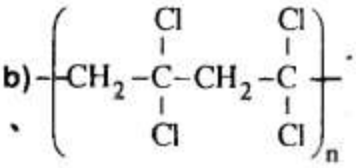
Polime thu được là một chất lỏng nhớt, khi trộn với một poliamin sẽ tạo thành polime có cấu trúc mạng không gian ở thể rắn, có độ bền cơ học cao. Nhờ vậy polime epoxit được dùng làm keo dán.

BÀI TẬP

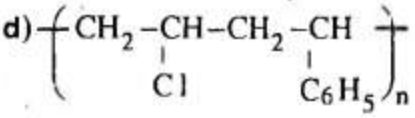
XII-6 Trùng hợp là gì ? Đồng trùng hợp là gì ? Đặc điểm cấu tạo của monome tham gia trùng hợp là gì ?

Cho biết các monome được dùng để điều chế các polime sau :

a) 

b) 

c) $+CF_2-CF_2-CF_2-CF_2+_n$

d) 

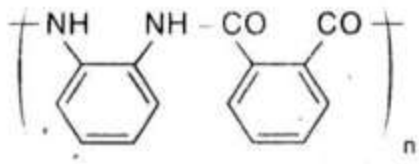
XIII-7 Trùng ngưng là gì ? Đặc điểm cấu tạo của monome tham gia trùng ngưng là gì ?

Cho biết các monome được dùng để điều chế các polime sau :

a) $+NH[CH_2]_6NH-CO[CH_2]_8-CO+_n$

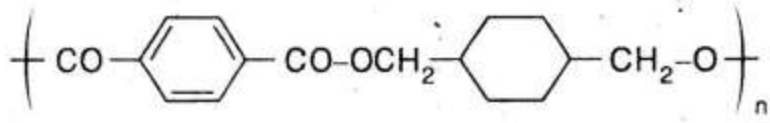
Nilon-6,10

b)



Nomex

c)



Kodel

XII-8 Đun nóng vinyl clorua với một lượng axyl peroxit trong nước ở $50^{o}C$ thu được PVC.

a) Trình bầy cơ chế của phản ứng.

b) Ta có thể điều chế PVC bằng cách clo hóa PE được không ? Tại sao ?

XIII-9 Cho stiren trùng hợp bằng cách đun nóng với một lượng nhỏ benzoyl peroxit. Cho toàn bộ hỗn hợp sau phản ứng (đã hết benzoyl peroxit) vào 100 ml dung dịch brom 0,15M ; sau đó cho thêm KI (dư) thấy sinh ra iot. Lượng iot này tác dụng vừa hết với 40 ml $Na_2S_2O_3$ 0,125 M (muối này biến thành $Na_2S_4O_6$).

a) Viết sơ đồ phản ứng và trình bày cơ chế phản ứng.

b) Tính lượng stiren còn dư, không tham gia trùng hợp.

§XIII-3 ỨNG DỤNG - VẬT LIỆU POLIME

I. CHẤT DẺO

1. Định nghĩa

Chất dẻo là những vật liệu polime có tính dẻo ; đó là khả năng bị biến dạng trong những điều kiện nhất định mỗi khi chịu tác động cơ-nhiệt bên ngoài và vẫn giữ được hình dạng mới sau khi lực đó ngừng tác dụng.

Các polime dùng làm chất dẻo có thể ở dạng mạch thẳng, mạch nhánh hay dạng mạng không gian.

2. Thành phần chất dẻo

Một số chất dẻo chỉ là polime, thí dụ polietilen, polistiren, poli(metyl metacrilat)... Tuy nhiên đa số chất dẻo, ngoài thành phần cơ bản là polime còn có các thành phần khác nữa.

a) Polime : Đây là vật liệu chính tạo nên chất dẻo. Các polime dùng làm chất dẻo có thể là :

- Polime thiên nhiên. Thí dụ casein của sữa (trong chất dẻo galalit),

• Polime tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp như PE, PP, PS, PMM, PVC,...) hoặc bằng phản ứng trùng ngưng như poli(phenol-fomanđehit), poli(etylen terephtalat),...

b) Chất dẻo hóa : chất dẻo hóa làm tăng tính dẻo cho polime, làm thuận lợi cho việc gia công. Thí dụ PVC là chất rất cứng, giòn... sau khi cho thêm chất hóa dẻo như đibutyl phtalat, PVC trở thành dẻo, mềm, bền vững, dễ gia công.

Những chất hóa dẻo thường gặp là các este phtalat, photphat, ađipat... ngoài ra chất dẻo hóa có thể là xeton, amit...

c) Chất độn : chất độn vừa làm giảm giá thành của chất dẻo vừa làm tăng một số tính năng như : tính chịu nhiệt, tính dẫn điện, độ cứng, v.v... Các chất độn thường dùng là mạt cưa, amiang, tơ thủy tinh, v.v...

d) Các chất phụ gia khác : Ngoài các thành phần trên, tùy từng trường hợp, người ta có thể cho thêm vào polime những chất khác như : chất tạo mạng không gian, chất chống oxi hóa, chất màu, v.v...

3. Tính chất và ứng dụng

Chất dẻo có nhiều ưu điểm thích hợp với các yêu cầu sử dụng khác nhau như : nhẹ, bền về mặt cơ học, bền đối với tác dụng của hóa chất, có tính cách điện cách nhiệt tốt... Từng loại chất dẻo lại có những ưu điểm nổi bật như : tính trong suốt, rất cứng mà không giòn (poli[metyl metacrilat]...), tính siêu bền hóa học và cơ học (teflon...), tính siêu nhẹ (các chất dẻo xốp), tính bán dẫn, v.v....

Do có nhiều tính chất quý báu nên chất dẻo được ứng dụng ngày càng rộng rãi trong kĩ thuật và đời sống.

II. TƠ

1. Định nghĩa

Tơ là những polime thiên nhiên hay tổng hợp kéo thành sợi dài và mảnh, với độ bền nhất định.

Polime dùng làm tơ có mạch không phân nhánh, các phân tử được sắp xếp song song với nhau, đó là những chất rắn, tương đối bền đối với nhiệt, đối với các dung môi thông thường, mềm và dai, có khả năng nhuộm màu, không độc, không gây hại đối với da, v.v...,

Một số polime có thể vừa để kéo tơ, vừa dùng làm chất dẻo (poliamit, xenlulozơ axetat...).

2. Phân loại

Ta có thể phân chia tơ thành hai loại chính : *tơ thiên nhiên* và *tơ hóa học*. Tơ hóa học lại được chia thành hai nhóm : *tơ tổng hợp* và *tơ nhân tạo (tơ bán tổng hợp)*.

a) Tơ thiên nhiên là tơ lấy trực tiếp từ thiên nhiên (động vật, thực vật...) mà tiêu biểu là những tơ sau :

• *Bông :* có thành phần chủ yếu là xenlulozơ (95–98%), có lẫn những lượng nhỏ pectin, protein...

• *Len lông cừu :* là polipeptit, có chứa trong phân tử chừng 20 loại amino axit mà chủ yếu là glyxin, leuxin, isoleuxin, prolin, cystein, arginin...

• *Tơ tằm :* là polipeptit do các amino axit glyxin, alanin, serin, tyrosin... tạo nên, trong số đó chủ yếu là glyxin rồi đến alanin..

b) Tơ nhân tạo hay bán tổng hợp là tơ cũng có nguồn gốc là polime thiên nhiên nhưng được chế biến thêm bằng phương pháp hóa học làm cho cấu trúc và tính chất polime thay đổi một phần tạo nên những ưu điểm mà tơ thiên nhiên không có.

Các loại tơ nhân tạo quan trọng thường có nguồn gốc từ xenlulozơ, như : tơ visco, tơ đồng-amoniac, tơ xenlulozơ axetat... (x. §X-3).

c) Tơ tổng hợp là loại tơ được sản xuất từ polime tổng hợp, bao gồm polime trùng ngưng (poliamit, polieste...) và polime trùng hợp (các tơ vinylic).

• *Tơ poliamit* được chế tạo từ polime loại poliamit, tức là có chứa các nhóm chức amit -CO–NH- trong phân tử : Thí dụ : nilon-6,6 (hay nilon) $\text{(CO–[CH}_2\text{]}_4\text{–CO–NH–[CH}_2\text{]}_6\text{–NH)}_n$; nilon-6 (hay capron, peclon) $\text{(NH–[CH}_2\text{]}_5\text{–CO)}_n$; enan $\text{(NH–[CH}_2\text{]}_6\text{–CO)}_n$; kepla (aramit) $\text{(CO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{–CO–NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{–NH)}_n$.

• *Tơ polieste* được chế tạo từ polime loại polieste. Thí dụ : tơ lapsan là poli (etylen terephtalat) $\text{(CO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{–CO–OCH}_2\text{CH}_2\text{–O)}_n$.

• *Tơ vinylic* được chế tạo từ các polime sinh ra khi trùng hợp các dẫn xuất vinyl. Thí dụ : tơ clorin là sản phẩm clo hóa một phần của PVC (làm cho tỉ lệ clo trong phân tử tăng từ 56% ở PVC lên ~67% ở clorin) ; tơ nitron (hay orlon) chính là poliacrilonitrin $\text{(CH}_2\text{–CH[CN])}_n$.

3. Ưu điểm và ứng dụng của tơ hóa học

Tơ hóa học rất đa dạng và có nhiều ưu điểm.

Tơ poliamit thường kém bền đối với nhiệt, đối với tác dụng của axit và kiềm, nhưng rất dai bền, có tính đàn hồi, mềm mại và óng nuột, ít thấm nước, giặt mau khô.

Tơ lapsan rất bền về mặt cơ học, bền đối với nhiệt và axit-bazơ hơn tơ nilon.

Tơ clorin có nhược điểm là độ bền đối với nhiệt không cao, nhưng rất bền về mặt hóa học và không cháy.

Các tơ bán tổng hợp, như tơ xenlulozơ axetat vừa bền vừa đẹp hơn hẳn tơ thiên nhiên dùng để sản xuất ra chúng.

Một ưu điểm lớn nữa của các tơ hóa học là nguồn nguyên liệu (dầu mỏ, khí thiên nhiên, than đá, tre gỗ, v.v...) rất phong phú và rẻ.

Do những ưu điểm trên, tơ hóa học được dùng rất rộng rãi, không những để dệt vải may mặc, mà còn trong nhiều lĩnh vực khác như làm nỉ, len tổng hợp, lưới đánh cá, chỉ khâu vết mổ, vải lọc, v.v....

III. CAO SU

1. Cao su thiên nhiên

a) Cây cao su và mủ cao su : Cao su thiên nhiên được lấy từ mủ hay là nhựa của một số loài cây, chủ yếu là cây *hevea* (*Hevea brasiliensis*) ; loại cây này được trồng nhiều ở nước ta, một số nước khác ở Đông Nam Á, ở Nam Mĩ và một số nước châu Phi.

Nguồn gốc xa xưa của cây cao su *hevea* là ở Braxin (Nam Mĩ). Từ thế kỉ XI những người da đỏ ở Nam Mĩ đã biết lấy nhựa cao su làm những mảnh che mưa và đồ chơi. Người châu Âu biết thứ nhựa đó từ thế kỉ XV (do các thủy thủ đem về).

Cao su chỉ thực sự có ý nghĩa thực tiễn sau khi tìm ra hiện tượng lưu hóa cao su (1839).

Từ cuối thế kỉ XIX cây cao su được trồng ở châu Á và châu Phi. Ở nước ta, cây cao su được trồng từ năm 1877. Hiện nay, nước ta có hơn 30 vạn hecta cây cao su, chủ yếu ở các tỉnh phía Nam.

Muốn lấy mủ cao su người ta khía vỏ cây cao su thành rãnh xoắn quanh thân cây cho mủ chảy ra. Đó là một chất lỏng ở thể nhũ tương màu trắng sữa hoặc hơi vàng hay xám nhạt. Trong mủ cao su, ngoài nước ra, có thành phần rắn chiếm khoảng 40%, chứa chủ yếu là hiđrocacbon cao su (hiđrocacbon cao phân tử không no) và những lượng nhỏ tạp chất gồm protein, lipit, cacbohiđrat, muối vô cơ, v.v... Khi cho axit axetic vào, mủ cao su đông tụ thành tảng, lấy ra hun sấy sẽ được *cao su thô* hay *cao su sống*, còn gọi là *crêp*.

b) Cấu trúc

Cao su thiên nhiên là hiđrocacbon cao phân tử không no có công thức $(C_5H_8)_n$. Đun nóng cao su tới 250–300°C ta được isopren... Ozon phân cao su ta được $CH_3–CO–CH_2CH_2CH=O$; từ đó suy ra rằng cao su thiên nhiên là polime của isopren

$$\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\right)_n \qquad n \approx 20000$$

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch Hội đồng Thành viên NGUYỄN ĐỨC THÁI
Tổng Giám đốc HOÀNG LÊ BÁCH

Chịu trách nhiệm nội dung :
Tổng biên tập PHAN XUÂN THÀNH

Tổ chức và chịu trách nhiệm bản thảo:
Phó Tổng biên tập NGUYỄN HIỀN TRANG
Giám đốc CTCP Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội PHẠM THỊ HỒNG

Biên tập lần đầu :
VƯƠNG MINH CHÂU
Biên tập tái bản :
NGUYỄN THANH GIANG
Sửa bản in :
PHẠM THỊ TÌNH
Biên tập kĩ thuật :
NGUYỄN THANH THUÝ – NGUYỄN THÀNH TRUNG
Trình bày bìa :
PHAN HƯƠNG
Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN - CÔNG TY CPDV XUẤT BẢN GIÁO DỤC HÀ NỘI

Công ty CP Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội –
Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền công bố tác phẩm.

TÀI LIỆU CHUYÊN HOÁ HỌC 11-12, TẬP 1: HOÁ HỌC HỮU CƠ

Mã số : TYH19h9 - CPD

In 1.000 bản (QĐ 25-STK), khổ 17x24cm
In tại Công ty CP In và Dịch vụ Thừa Thiên Huế, 57 Bà Triệu - TP. Huế.
Số ĐKXB : 797-2019/CXBIPH/70-289/GD
Số QĐXB : 873/QĐ-GD-ĐN ngày 11 tháng 07 năm 2019
In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2019
Mã ISBN tập 1: 978-604-0-16977-8 ; tập 2: 978-604-0-16978-5

TÌM ĐỌC
SÁCH THAM KHẢO MÔN HOÁ HỌC
CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

VƯƠNG MIỆN KIM CƯƠNG
CHẤT LƯỢNG QUỐC TẾ

1.	**Luyện tập và tự kiểm tra, đánh giá theo chuẩn kiến thức, kĩ năng Hoá học 10, 11, 12**	Nhiều tác giả
2.	**Nâng cao và phát triển Hoá học 10, 11, 12**	Nhiều tác giả
3.	**Để học tốt Hoá học 10, 11, 12**	Phạm Văn Hoan (CB)
4.	**Để kiểm tra theo chuẩn kiến thức, kĩ năng Hoá học 10, 11, 12**	Nguyễn Văn Lễ (CB)
5.	**Bồi dưỡng học sinh giỏi Hoá học THPT** (Hai tập)	Đỗ Quý Sơn Nguyễn Trí Nguyên
6.	**Phương pháp giải các dạng bài tập Hoá học** (Hai tập)	Nguyễn Hữu Đĩnh (CB)
7.	**Ôn luyện thi môn Hoá học THPT theo chủ đề** Tập 1 : Hoá học vô cơ Tập 2 : Hoá học hữu cơ	Đặng Thị Oanh (CB)
8.	**Từ điển giáo khoa Hoá học**	Hoàng Minh Châu (CB)
9.	**Thực nghiệm Hoá học hữu cơ**	Thái Doãn Tĩnh Vũ Quốc Trung

Bạn đọc có thể mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam :

- Tại TP. Hà Nội : 45 Phố Vọng ; 187, 187C Giảng Võ ; 232 Tây Sơn ; 25 Hàn Thuyên ; 51 Lò Đúc ; 45 Hàng Chuối ; ngõ 385 Hoàng Quốc Việt ; 17T2-17T3 Trung Hoà - Nhân Chính ; Toà nhà HESCO Văn Quán - Hà Đông.
- Tại TP. Đà Nẵng : 78 Pasteur ; 145 Lê Lợi ; 223 Lê Đình Lý.
- Tại TP. Hồ Chí Minh : 2A Đinh Tiên Hoàng, quận 1 ; 231 Nguyễn Văn Cừ, quận 5 ; 116 Đinh Tiên Hoàng, phường 1, quận Bình Thạnh.
- Tại TP. Cần Thơ : 162D Đường 3/2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều.
- Tại website bán hàng trực tuyến : www.sach24.vn

Website : www.nxbgd.com.vn

ISBN 978-604-0-16977-8

9 786040 169778

Giá : 76.000 đ